# УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

535.894

## химические лазеры

### М. С. Джиджоев, В. Т. Платоненко, Р. В. Хохлов

#### I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время широко ведутся ноиски путей преобразования химической энергии в энергию лазерного излучения. Интерес к этому вопросу определяется возможностью концентрации больших количеств энергии в единице объема и, следовательно, принципиальной возможностью создания мощных источников когерентного излучения. Кроме того, химические лазеры могут стать эффективным средством изучения элементарных химических процессов, имеющим ряд преимуществ по сравнению с традиционными методами.

Идея создания химических лазеров появилась и обсуждалась сравнительно давно <sup>1-6</sup>. Сейчас в ее осуществлении уже достигнуты значительные успехи. Получено когерентное излучение от возбужденных продуктов целого ряда реакций, как в импульсном <sup>7-33</sup>, так и в непрерывном режиме <sup>74-79</sup>. Максимально достигнутые коэффициенты преобразования химической энергии в энергию когерентного излучения составляют единицы процентов, а выходные мощности — сотни ватт, как в импульсном режиме, так и в непрерывном. В последнее время намечается особенно бурное развитие исследований в данной области.

Наиболее перспективными для использования в лазерных системах являются разветвленные цепные реакции <sup>4, 20, 23, 28-31, 34, 79</sup>. Именнона таких реакциях достигнуты максимальные коэффициенты преобразования энергии <sup>20, 79</sup>.

Химические соединения являются в принципе богатыми накопителями энергии. Во многих случаях оказывается возможным приготовить химическую смесь в существенно неравновесном состоянии, в котором концентрация исходных веществ значительно выше, а концентрация продуктов реакции ниже равновесной. Часто эта неравновесность может сохраняться практически неограниченное время, т. е. скорость реакции в невозмущенной смеси близка к нулю. Фактически такая смесь в целом находится в метастабильном энергетическом состоянии.

Использовать свободную энергию такой невозмущенной системы непосредственно для совершения работы над полем излучения, как правило, невозможно. Приходится искусственно выводить систему из метастабильного состояния, инициируя внешним воздействием химическую реакцию. Последняя может протекать и без внешнего инициирования, если начальное состояние системы не метастабильно.

В реакции, являющейся необратимым процессом, свободная энергия системы уменьшается. Однако функция распределения продуктов. по энергетическим уровням в ходе реакции или непосредственно после ее завершения, как правило, отличается от равновесной. В некоторых случаях скорость образования продуктов в верхних энергетических состояниях может быть больше, чем в нижних. С точки зрения получения когерентного излучения такая ситуация является оптимальной, но не обязательной. Инверсия заселенностей может образоваться и в процессе перераспределения энергии по различным степеням свободы молекулярной системы. Существенным же требованием к реакции, используемой для создания инверсии заселенностей, является получение вещества в резко неравновесном состоянии. Этому условию, по-видимому, удовлетворяет широкий класс реакций.

Принципиальное влияние на вид функции распределения оказывают релаксационные процессы. Некоторые из них на определенном этапе способствуют образованию инверсии заселенностей, другие препятствуют ее получению, но в конечном итоге все ведут к установлению равновесного распределения.

В большинстве случаев скорость релаксационных процессов значительно превышает скорость реакции и получение инверсии заселенностей оказывается невозможным. Поэтому одним из основных вопросов при выборе системы для создания химического лазера является вопрос о скоростях реакции и релаксационных процессов различного типа и об оптимальном соотношении между ними.

Как и в лазерах других типов, система уровней рабочей молекулы должна отвечать требованиям, необходимым для создания инверсии заселенностей. Эти требования существенно сужают круг систем, которые могут быть использованы для создания химических лазеров, и вместе с тем дают критерий для выбора наиболее перспективных из них. Ниже эти вопросы обсуждаются более подробно.

В принципе, в результате химической реакции могут возникать как электронно-, так и колебательно-возбужденные молекулы. Здесь рассматривается только случай генерации на колебательных переходах. Проблема создания в химической реакции инверсии заселенностей на электронных уровнях очень мало изучена, хотя и рассматривалась в <sup>3-5</sup>, <sup>35</sup>, <sup>36</sup>. Очень интересным представляется использование стимулированных химических реакций для получения когерентного излучения, предложенное недавно Пекаром <sup>72</sup>. Однако анализ проблемы создания лазеров на химически возбужденных электронных уровнях выходит за рамки настоящего обзора.

### II. КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ И КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНАЯ ИНВЕРСИИ ЗАСЕЛЕННОСТЕЙ

Молекулярные системы, используемые в химических лазерах, являются принципиально многоуровневыми. Для описания их поведения в процессе реакции целесообразно ввести функцию распределения по энергетическим уровням.

Колебательно-вращательный уровень молекулы задается набором колебательных квантовых  $V(v_1, \ldots, v_n)$  и вращательных J чисел. Соответственно заселенности уровней описываются функцией n(V, J). Ниже будут рассматриваться преимущественно линейные молекулы; в этом случае набор J состоит из одного числа j, определяющего момент количества движения молекулы.

Энергия E (V, j) в первом приближении равна

$$E(V, j) = E(V) + F_V(j), \ E_V(j) = hcB_V j(j+1),$$
(1)

где h — постоянная Планка, c — скорость света,  $B_V$  — вращательная постоянная (в  $cm^{-1}$ ), вообще говоря, зависящая от V.

Равновесное распределение по вращательным уровням устанавливается обычно за время нескольких столкновений молекулы <sup>37, 38</sup>. После этого заселенность n(V, j) можно представить в виде

$$n(V, j) = n(V) g_0(j) (2j+1) Z_{BP}^{-1} e^{-F_V(j)/kT},$$

$$Z_{BP} \approx kT/\sigma hcB;$$
(2)

здесь k — постоянная Больцмана, T — кинетическая температура смеси; коэффициенты  $g_0(j)$  и  $\sigma$  для молекул без центра инверсии равны единице, для центросимметричных молекул  $\sigma = 2$ , а  $g_0(j)$  зависит от симметрии уровня и лежит в пределах от нуля до единицы. Под кинетической температурой понимается температура вращательных и поступательных степеней свободы. В принципе, эти температуры могут быть разными, однако они, как правило, выравниваются очень быстро, за время нескольких столкновений, хотя здесь и имеются исключения.

Во многих неравновесных случаях заселенности колебательных уровней n(V) также могут быть описаны больцмановским распределением с разными температурами для различных типов колебаний <sup>39</sup>:

$$n(V) = [g(V)/Z_{\text{RO,I}}] \exp\left[-\sum_{l} (v_{l}hcv_{l}/kT_{l})\right],$$
$$Z_{\text{RO,I}} = \prod_{l} \left[1 - \exp\left(-hcv_{l}/kT_{l}\right)\right]^{-g_{l}};$$
(3)

здесь  $v_l$  — числа из набора  $V(v_1, \ldots, v_n); v_l, g_l, T_l$  — частота (в  $cm^{-1}$ ), степень вырождения и температура l-го типа колебаний; g(V) — статистический вес уровня V. С течением времени устанавливается равновесие между различными степенями свободы и их температуры выравниваются.

Распределение (3) устанавливается гораздо быстрее, чем равновесное распределение по всем степеням свободы. Причина этого состоит в том, что перераспределение колебательной энергии между молекулами внутри одной степени свободы происходит за счет резонансного обмена колебательными квантами при столкновениях. Такой обмен протекает очень эффективно.

Передача же колебательного кванта в другую степень свободы, колебательную или кинетическую, вообще говоря, не является резонансной. Вероятность таких процессов значительно ниже резонансных, и, следовательно, скорость перераспределения энергии между колебательными или колебательными и кинетическими степенями свободы также ниже, чем внутри самой степени свободы.

Например, в углекислом газе при давлении порядка 2 мм рт. ст. больцмановское распределение по уровням антисимметричного типа колебаний устанавливается за время порядка 10 мксек<sup>40</sup>, равновесное же распределение энергии по всем степеням свободы — более чем за 1 мсек<sup>41</sup>.

Инверсия заселенностей энергетических уровней  $V_1$ ,  $j_1$  и  $V_2$ ,  $j_2$  количественно характеризуется величиной

$$\Delta n = n (V_1, j_1) - n (V_2, j_2) [g (V_1, j_1)/g (V_2, j_2)].$$
(4)

Имеет смысл различать два типа инверсии: колебательную, или полную, и колебательно-вращательную, или частичную <sup>23, 24</sup>. В случае полной инверсии выполняется соотношение

$$n(V_1) - [g(V_1)/g(V_2)] n(V_2) > 0$$
(5)

(предполагается, что  $E(V_1) > E(V_2)$ ). Полная инверсия сравнительно просто может быть реализована в системе многоатомных молекул между уровнями, принадлежащими различным степеням свободы. Пусть заселенности n(V) описываются распределением (3). Тогда для существования инверсии заселенностей, например, между уровнями  $V_1(\ldots, v_i +$  $+1, \ldots, v_l, \ldots)$  и  $V_2(\ldots, v_i, v_l + 1, \ldots)$  необходимо, чтобы было

$$T_i/T_l > v_i/v_l$$
 при  $v_i > v_l$ . (6)

Для выполнения (6) нужны сравнительно небольшие значения  $T_i/T_l$ , поскольку в практически важных случаях отношение  $v_i/v_l$  невелико.

Однако излучательные переходы между рассматриваемыми уровнями запрещены в гармоническом приближении и, следовательно, обладают малой вероятностью. Поэтому для получения достаточно высокого коэффициента усиления необходимо наличие относительно больших абсолютных значений инверсии. В сложных многоатомных молекулах статистические суммы Z<sub>вр</sub> и Z<sub>кол</sub> велики и поэтому заселенности уровней малы. Для получения генерации более целесообразно использовать молекулы с небольшим числом атомов и небольшим моментом инерции. Наиболее предпочтительны в этом смысле линейные трехатомные молекулы, система уровней которых сравнительно бедна.

При частичной инверсии неравенство (5) имеет обратный знак, однако <sup>5, 6</sup>

$$n(V_1, j) - [g(V_1, j)/g(V_2, j+1)] n(V_2, j+1) > 0.$$
(5')

Частичная инверсия играет важнейшую роль при использовании двухатомных молекул, для которых полная инверсия может быть получена лишь на короткое время из-за быстрого установления равновесного распределения по колебательным уровням единственного типа. С другой стороны, в системе двухатомных молекул может быть получено и может сохраняться относительно длительное время состояние с  $T_{кол} \gg T$ . Колебания таких молекул дезактивируются достаточно медленно, а кинетическая энергия продуктов реакции очень быстро перераспределяется между всеми молекулами, включая примеси. Если при этом теплоемкость системы велика (например, смесь разбавлена теплоемким нейтральным газом), кинетическая температура может быть относительно низкой. Она, во всяком случае, низка в начальный период реакции.

Если распределение по вращательным уровням является больцмановским, то из (2) следует, что для наличия инверсии между уровнями v + 1, *j* и v, j + 1 двухатомных молекул необходимо, чтобы было

$$\frac{n(v+1)}{n(v)} \exp\left[-\frac{F_{v+1}(j)}{kT} + \frac{F_v(j+1)}{kT}\right] > 1.$$
(7)

Удобно выразить отношение n (v + 1)/n (v) через колебательную температуру  $T_{\text{кол}}$ . Если распределение n (v) отлично от больцмановского, под температурой  $T_{\text{кол}}$  будем понимать величину  $(hcv/k) [\ln (n (v)/n (v + 1)]^{-1}$ . Учитывая также (1), условие (7) можно записать в виде

$$T_{\text{KOR}}/T > \nu/[2(j+1)B_{\nu} + \alpha j(j+1)] > 1,$$
 (7')

где  $a = B_v - B_{v+1}$  — постоянная взаимодействия колебания и вращения.

Формально почти всегда существуют *j*, удовлетворяющие (7), если  $T_{\text{кол}} > T$ . На самом деле может оказаться, что при таких *j* величина *F* (*j*) больше энергии диссоциации либо (2) уже несправедливо. Практически наиболее существенное ограничение на возможность использования частичной инверсии накладывает малость соответствующих заселенностей *n* (*j*), если  $T_{\text{кол}}/T$  недостаточно велико. С этой точки зрения интересно

оценить максимальное значение инверсии заселенностей

$$\Delta n = n (v + 1, j) - n (v, j + 1) [g (j)/g (j + 1)]$$

при заданных температурах Т и Ткол. Запишем  $\Delta n$  в виде

$$\Delta n = \frac{(2j+1)}{Z_{\text{gp}}} n (v+1) \exp\left[-\frac{hcBj (j+1)}{kT}\right] \times \left\{1 - \exp\left[\frac{hcv}{kT_{\text{ROH}}} - \frac{2hcB (j+1) + \alpha hcj (j+1)}{kT}\right]\right\}.$$
 (8)

Дифференцируя (8) по ј, получим следующее условие максимума:

$$1 - \exp\left[\frac{hcv}{kT_{\text{KOH}}} - \frac{2hcB(j+1) + \alpha hcj(j+1)}{kT}\right] \approx 2 \frac{1 + (\alpha/2B)(2j+1)}{2j+3-2[kT/hcB(2j+1)]}.$$
 (9)

Показатель экспоненты в (9) мал. Разлагая ее в ряд, найдем для  $j_m$ , соответствующего максимуму  $\Delta n$ :

$$j_m - j_0 \approx \frac{1}{2j_m + 3} \frac{kT}{hcB} \frac{2j_0 + 1}{2j_m - 1},$$
 (9')

где  $j_0$  определяется равенством нулю показателя экспоненты в (9):

$$j_0 + 1 \approx \frac{B}{\alpha} \left[ \left( 1 + \frac{v\alpha}{B^2} \frac{T}{T_{\text{ROJ}}} \right)^{1/2} - 1 \right].$$

$$(9'')$$

Наиболее интересно оценить величину инверсии для случая не слишком больших  $T_{\text{кол}}/T$ , когда  $j_0$  относительно велико. При этом  $j_m/j_0$  близко к единице и в правой части (9') можно заменить  $2j_m+3$  на  $2(j_0+1)$ . Тогда из (8), (9) и (9') следует

$$\Delta n \approx \frac{2n (v+1)}{Z_{\rm BD}} \exp\left[-1 - j_0 (j_0 + 1) (hcB/kT)\right].$$
(8')

Выражение (8') применимо лишь для грубых оценок. Оно может давать завышенные значения  $\Delta n$ , поскольку *j* меняется дискретно, а  $j_m$  не обязательно целое число. Кроме того, оно неприменимо, если  $2j_0 + 1$  меньше или близко к  $(2kT/hcB)^{1/2}$  (т. е. при очень высоких  $T_{\text{кол}}$ ).

Ľ	

					$exp[-1-j_0(j_0+1)(hcB/hT)]$		
Молекула	V, См-1	В, см-1	а, см-1	30	T=300° K	<b>T</b> =500° K	
HF HCl HBr CO NO CN	3960 2888 2559 2142 1877 2042	$21 \\ 10, 6 \\ 8, 5 \\ 1, 93 \\ 1, 7 \\ 1, 9$	$\begin{array}{c} 0,88\\ 0,3\\ 0,23\\ 0,017\\ 0,018\\ 0,017\end{array}$	$ \begin{array}{c} 8 \\ 10,6 \\ 12,8 \\ 45 \\ 45 \\ 46,6 \\ \end{array} $	$\begin{array}{r} 3\cdot10^{-4}\\ 10^{-3}\\ 3\cdot10^{-4}\\ 3\cdot10^{-8}\\ 2\cdot10^{-7}\\ 1,5\cdot10^{-8}\end{array}$	$\begin{array}{r} 10^{-2} \\ 2 \cdot 10^{-2} \\ 10^{-2} \\ 3 \cdot 10^{-5} \\ 10^{-4} \\ 1, 5 \cdot 10^{-5} \end{array}$	

В табл. І выписаны величины  $j_0$  и значения экспоненты в (8') для ряда молекул при  $T_{\rm кол}/T = 10$ ,  $T = 300^{\circ}$  К и 500 °К (константы v, B, а взяты из <sup>42</sup>, оценка приведена для v = 0). Из таблицы видно, что для тяжелых молекул CO, NO при таких температурах инверсия имеет место для очень высоких вращательных уровней и по абсолютной величине мала. В случае водородсодержащих молекул HF, HCl и др. при этих условиях частичная инверсия может обеспечить достаточно высокий коэффициент усиления благодаря тому, что переходы  $v + 1 \rightarrow v$  разрешены в гармоническом приближении и, следовательно, обладают большой вероятностью. Кроме того, статистические суммы  $Z_{\rm вр}$  для таких молекул малы.

### III. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ В ПРОДУКТАХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Для оценки возможности получения инверсии заселенностей в результате реакции необходимо знать, как распределяется энергия, выделяющаяся в элементарных химических процессах по различным энергетическим уровням или степеням свободы их продуктов. Известно много реакций, сопровождаемых неравновесным свечением в видимой и ультрафиолетовой областях, например холодные пламена углеводородов <sup>43</sup>, CS<sub>2</sub> <sup>44</sup>, реакции горения окиси углерода  $M + HgX \rightarrow MX + Hg$  <sup>26</sup>, где M — атом металла, а X — галогена, и др. В реакциях горения обычно значительная часть выделяющейся энергии высвечивается в ИК области спектра <sup>45</sup>, соответствующей колебательным переходам, причем свечение также часто бывает неравновесным. Однако детально распределение продуктов по энергетическим уровням изучалось лишь в случае реакций замещения типа

$$A + BC \rightleftharpoons AB + C. \tag{10}$$

Исследованию таких реакций в данном аспекте посвящен цикл работ Поляни с сотрудниками (см. <sup>46-48</sup> и цит. там работы), работы <sup>68, 69</sup> и др.

В работе  $^{47}$  теоретически (на основе классического подхода) рассматривался вопрос о распределении энергии реакции (10) по различным степеням свободы ее продуктов в случае произвольных атомов A, B, Cи разных типов взаимодействия, которые определяются видом потенциальной энергии  $V(\mathbf{r}_{AB}, \mathbf{r}_{BC})$ . Полученные результаты, по-видимому, применимы также, когда C является комплексом атомов.

Процесс (10) можно схематически разбить на три стадии: 1) сближение атома A с комплексом BC; 2) промежуточная стадия, когда это сближение иродолжается и начинает растягиваться связь B - C; 3) разлет продуктов реакции AB и C. Пусть  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ ,  $\varepsilon_3$  — энергии, выделяющиеся на трех стадиях процесса соответственно. При этом (см. ниже) основная часть  $\varepsilon_1$ выделяется в виде колебательной,  $\varepsilon_3$  — в виде кинетической, а доля  $\varepsilon_2$ , переходящая в колебательную энергию молекул, тем выше, чем тяжелее атом A по сравнению с B и  $C^{47}$ .

Так, например, в случае взаимодействия  $H + X_2$  бо́льшая часть энергии выделяется на второй и третьей стадиях <sup>46, 47</sup>. С точки зрения получения высоких отношений єкол/єкин более выгодными являются реакции, в которых вместо атома водорода участвует более тяжелый атом, например дейтерий или металл. В этом смысле перспективными должны быть также реакции F + H<sub>2</sub> (в случае других галогенов такой процесс эндотермичен), Cl + HJ и др. Относительные величины  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ ,  $\varepsilon_3$  существенно зависят от вида потенциальной энергии V (r<sub>AB</sub>, r<sub>BC</sub>). Рассмотрим простейший случай коллинеарного движения частиц, когда эта энергия зависит лишь от двух переменных:  $V(\mathbf{r}_{AB}, \mathbf{r}_{BC}) = V(r_{AB},$  $r_{BC}$ ). На рис. 1, а — в в координатах  $r_{AB}$ ,  $r_{BC}$  изображены потенциальные поверхности системы атомов. Сплошными кривыми показаны линии постоянной энергии, штрих-пунктиром — координата реакции (в обе стороны от нее потенциальная энергия увеличивается), штрихом — возможная траектория движения системы в процессе (10). Если энергия системы незначительно превосходит энергию активации реакции, эти траектории проходят вблизи точки перевала на поверхности потенциальной энергии (на рис. 1 показана крестом).

Если вид функции  $V(r_{AB}, r_{BC})$  соответствует рис. 1,  $\theta$ , наиболее вероятны такие траектории, когда выделение энергии происходит на стадии сближения A с BC (после того как система проходит потенциальный барьер,  $r_{AB}$  уменьшается, а  $r_{BC}$  меняется слабо). В случае  $V(r_{AB}, r_{BC})$ , соответствующему рис. 1, a, после прохождения системой потенциального барьера  $r_{AB}$  меняется мало, а  $r_{BC}$  увеличивается, т. е. выделение энергии происходит на стадии разлета.

В промежуточном случае рис. 1, б характер наиболее вероятных траекторий в значительной степени зависит от соотношения между массами





Следует отметить, что  $\varepsilon_1$ , по-видимому, мало́ в большинстве реакций типа (10). Поэтому выводы <sup>47</sup> относительно роли массы атома A в них имеют общий характер. Они особенно важны в связи с тем, что колебательно-вращательная инверсия, играющая важную роль при использовании двухатомных молекул, может быть относительно легко реализована лишь в случае водородсодержащих иолекул, которые обладают малым моментом инерции.

Для более наглядного представления о влиянии масс  $m_A$ ,  $m_B$  и  $m_C$ взаимодействующих атомов на характер распределения энергии проведем качественное рассмотрение процесса (10) в системе координат, жестко связанной с центром масс частиц A, B и C. Для простоты положим, что все атомы расположены на одной прямой, вдоль которой происходит сближение A с BC, причем  $r_{AB} < r_{AC}$  (рис. 2, *a*). Тогда существует момент



времени  $t_0$ , когда атом C и, следовательно, центр масс атомов A и B неподвижны. Вся энергия системы в момент  $t_0$  состоит из потенциальной энергии взаимодействия атомов и кинетической энергии движения масс атомов A и Bотносительно друг друга. Последнее по характеру близко к колебательному.

В последующий период времени между атомами B и C действуют силы отталкивания, ускоряющие их в противоположных направлениях. Взаимодействие атомов A и C при этом должно быть слабым, поскольку оно сильно зависит от расстояния между атомами; кроме того, атом B экранирует поля A и C. Если масса  $m_A$  мала, ускорение B передается атому A без существенного изменения потенциальной энергии взаимодействия A - B. В предельном случае  $m_A \ll m_B$  вся энергия отталкивания, выделяющаяся в период времени  $t > t_0$ , переходит в кинетическую. Если к тому

же  $m_A \ll m_C$ , процесс сближения  $A_1$  с BC происходит настолько быстро, что к моменту  $t_0$  расстояние  $r_{BC}$  не значительно отличается от равновесного расстояния  $r^0_{BC}$  в молекуле BC (см. рис. 2, 6). Поэтому потенциальная энергия взаимодействия атомов B и C, выделяющаяся в процессе разлета в виде кинетической энергии, может составлять значительную часть всей энергии реакции.

В другом предельном случае  $m_A$ ,  $m_B \gg m_C$  атом B на стадии разлета практически не испытывает ускорения вследствие сил расталкивания B - C, поскольку действие последних кратковременно. Почти вся энергия взаимодействия атомов B и C, выделяющаяся в период  $t > t_0$ , переходит в кинетическую энергию массы  $m_C$  (рис. 2, e). Тем не менее эта энергия не обязательно велика. Вследствие малости  $m_C$  при сближении атомов A и B расстояние  $r_{BC}$  может меняться почти как в адиабатическом процессе, так что потенциальная энергия отталкивания атомов B и Cв момент  $t_0$  будет составлять малую часть всей энергии, выделяющейся в реакции. Эта возможность существенно зависит от крутизны потенциальной поверхности  $V(r_{AB}, r_{BC})$ .

Ситуация  $m_A$ ,  $m_C \ll m_B$ , является промежуточной по отношению к рассмотренным (рис. 2, г). Соотношение  $m_A$ ,  $m_C \gg m_B$ , по-видимому, также не является выгодным с точки зрения получения больших  $\varepsilon_{\text{кол}}/\varepsilon_{\text{кин}}$ . При его выполнении движение атомов A и C может протекать почти адиабатически, т. е. колебания AB будут слабо возбуждены. Здесь степень адиабатичности также очень сильно зависит от крутизны потенциальной поверхности  $V(r_{AB}, r_{BC})$ .

Рассмотрение процесса (10) при  $m_A \gg m_B \approx m_C$ ,  $m_A \approx m_B \ll m_C$ ,  $m_A \approx m_B \ll m_C$ ,  $m_A \approx m_B \approx m_C$  более сложно и требует конкретизации вида потенциальной энергии взаимодействия.

Согласно результатам численного расчета, проведенного в работе 47, оптимальной является ситуация  $m_A \approx m_B \gg m_C$ . Очень существенное уменьшение  $\varepsilon_{\text{кол}}/\varepsilon_{\text{кин}}$  по сравнению с оптимальным имеет место только при  $m_A \ll m_B \approx m_C$  (когда основная часть энергии реакции выделяется на стадии разлета). Рэнкин и Лайт <sup>68</sup> исследовали реакцию

$$H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$$

в случае коллинеарного движения частиц с помощью квантовомеханического метода. Результаты <sup>68</sup> качественно подтверждают обнаруженную в <sup>47</sup> зависимость отношения  $\varepsilon_{\text{кол}}/\varepsilon_{\text{кин}}$  от того, на какой стадии реакции (сближение, разлет) выделяется основная часть энергии. Однако наиболее сильно это отношение зависит от ширины потенциального барьера, который проходит система (см. рис. 1, г). Чем у́же этот барьер (высота его задана), тем более неадиабатичен процесс и тем бо́льшая часть энергии переходит в колебательную <sup>68</sup>.

Существенным результатом работы <sup>68</sup> является обнаруженная в ней зависимость отношения  $\varepsilon_{\text{кол}}/\varepsilon_{\text{кин}}$  для элементарного акта  $H + Cl_2 \rightarrow \rightarrow HCl + Cl$  от энергии сталкивающихся частиц и, следовательно, в целом для реакции от температуры. (С увеличением энергии взаимодействующих частиц  $\varepsilon_{\text{кол}}/\varepsilon_{\text{кин}}$  уменьщается.) Ни в одной из известных нам работ эта зависимость не учитывалась.

Для оценки границ применимости классического анализа Рассел и Лайт 69 рассмотрели классическим методом эту же реакцию для одного конкретного вида потенциальной энергии взаимодействия из использованных в 68. Как оказалось, классический и квантовомеханический подходы дают тем более близкие результаты, чем больше кинетическая энергия системы в сумме с энергией колебаний Cl<sub>2</sub> превосходит энергию активации реакции. Если же избыток энергии системы мал (или эта энергия меньше энергии активации), существенным оказывается влияние чисто квантового туннельного эффекта. Поскольку основной вклад в реакцию дают столкновения частиц с энергией, лежащей в интервале порядка kT, классический анализ является адекватным только при высоких температурах (в частном случае рассматриваемой реакции и потенциальной энергии при  $T > 500^{\circ}$  К). При более низких температурах отличие классических и квантовомеханических результатов для  $E_{\text{кол}}^{0}/\hat{E}_{\text{кин}}$  составляло около 10-20%. Следует отметить, что границы применимости классического анализа, по-видимому, зависят от вида потенциальной энергии системы, поскольку вероятность туннельного эффекта определяется не только высотой потенциального барьера, но и его шириной. Можно ожидать, что чем уже потенциальный барьер, тем шире область температур, в которой классическое рассмотрение неприменимо, и тем больше расхождение классических и квантовомеханических результатов в этой области.

Результаты <sup>47, 68, 69</sup> являются полукачественными и не могут служить для количественной оценки  $\varepsilon_{\rm RO,1}$  в конкретной реакции. В экспериментальной работе <sup>48</sup> по свечению продуктов определялись относительные заселенности *n* (*v*) колебательных уровней молекул, образующихся в реакциях: 1) H + Cl<sub>2</sub>, 2) H + Br<sub>2</sub>, 3) Cl + HJ. Постановка эксперимента позволяла учесть влияние релаксационных процессов, приводящих к перераспределению заселенностей, или исключить такое влияние (реакция проводилась при низком давлении, в протоке, стенки реакционной камеры охлаждались жидким азотом, так что продукты реакции осаждались на стенках,

8 УФН, т 100, вып 4

не испытав большого числа соударений), поэтому измеренные значения n(v) близки к скоростям  $k_v$  для соответствующих процессов. При давлении порядка  $10^{-3}$  мм рт. ст. в условиях эксперимента для n(1):n(2)::n(3):n(4):n(5) получено: реакция 1) - 0,371:1,38:1:(0,062):0(0 - ниже предельной чувствительности измерений); реакция 2) - 0:0,148:1:0,216; реакция 3) - 0,3; 0,6; 1:0,7; 0. Таким образом, во всех случаях имеются уровни v такие, что n(v) < n(v+1) и, следовательно  $k_v < k_{v+1}$ , т. е. возможно образование полной инверсии непосредственно в результате реакции. При использовании реакций 1) и 3) была получена генерация на переходах P-ветви <sup>48</sup>, т. е. на переходах с уменьшением колебательного квантового числа и увеличением вращательного.

Интересно отметить, что в согласии с результатами работы <sup>47</sup> в реакции Cl + HJ процент энергии, выделяющейся в виде колебательной, больше, чем в других случаях (при сравнении результатов следует учесть, что в соответствии с энергетическим выходом реакций 1) и 2)  $v_{max} = 6$ , в реакции 3)  $v_{max} = 4$ ). Величина  $k_0$  в работе <sup>48</sup> оценивалась для реакции 1) и оказалась близкой к нулю. Соответственно колебательная энергия, выделяющаяся в этом случае, составляет около 45% энергетического выхода реакции. Однако эта оценка представляется не вполне надежной, поскольку в использованной для нее релаксационной модели вероятность дезактивации колебательно-возбужденной молекулы HCl в столкновении с молекулой водорода оказывается на два порядка выше измеренной в <sup>32</sup>. Следует также отметить, что согласно результатам более ранней работы <sup>46</sup> лишь 7% энергии этой реакции выделяется в виде колебательной.

Недавно Поляни и Гарди<sup>73</sup> тем же методом, который использовался в <sup>48</sup>, измеряли относительные скорости  $k_v$  в реакции H + F<sub>2</sub>. В работе<sup>73</sup> получено:  $k_2/k_1 \ge 3.5$ ,  $k_3/k_2 \ge 0.47$ . Доля энергии, выделяющейся в виде колебательной, составляет не менее 57% <sup>73</sup>.

Выше рассматривались лишь такие элементарные процессы, которые вообще приводят к образованию возбужденных молекул. В реакции могут иметь место также «вредные» процессы, в результате которых образуются молекулы на нижних колебательных уровнях. Например, в цепной реакции водорода с хлором

 $H + Cl_2 \rightleftharpoons HCl + Cl,$  (11')

$$Cl + H_2 \rightleftharpoons HCl + H,$$
 (11")

второй процесс является эндотермическим и, следовательно, в нем должны возникать преимущественно молекулы с v = 0 (если вступающие в реакцию частицы не обладают достаточным запасом кинетической или колебательной энергии для образования молекул на верхних уровнях). В подобных случаях отношение заселенностей n(v)/n(v + 1) может быть значительно больше, чем  $k_v/k_{v+1}$  для оптимальных элементарных процессов.

Распределение энергии по различным степеням свободы продуктов реакций, отличных от (10), подробно не изучалось. Можно предполагать, что процент энергии, идущей на возбуждение колебаний двухатомных молекул, велик во многих реакциях (см., например, <sup>29, 49, 71</sup>). Существенно, что в случае двухатомных молекул вся энергия  $\varepsilon_{\text{кол}}$  распределена по колебательным уровням единственного типа, поэтому температура  $T_{\text{кол}}$  и свободная энергия системы могут быть достаточно высокими (см. также гл. V).

#### ХИМИЧЕСКИЕ ЛАЗЕРЫ

### IV. КИНЕТИКА РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ. ВРАЩАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ

Распределение молекул по энергетическим уровням определяется не только механизмом реакции, но и релаксационными процессами. Самым быстрым из них является процесс установления больцмановского распределения по вращательным уровням. Вращательная релаксация часто играет положительную роль, обогащая верхний лазерный уровень и обедняя нижний. В случае тяжелых молекул она протекает всего лишь за время нескольких соударений <sup>37</sup>. Это объясняется тем, что разности энергий между вращательными уровнями тяжелых молекул малы по сравнению со средней энергией кинетического движения. Кроме того, при столкновениях разрешены переходы с произвольным изменением вращательного квантового числа.

В системе молекул с малым моментом инерции вращательная релаксация протекает несколько медленнее, например, в случае водорода за время порядка 300 соударений <sup>37</sup>. Существенно, что колебательновращательная инверсия часто может иметь место лишь на высоких вращательных уровнях, расстояние между которыми велико (см. гл. I). Если оно сравнимо или больше, чем kT, вероятность переходов между уровнями экспоненциально уменьшается. При малом давлении смеси релаксация может быть недостаточно эффективной.

Неравновесное распределение по вращательным состояниям имело место в продуктах реакции Cl + HJ в работе <sup>48</sup>. В <sup>11</sup> наблюдалась генерация на переходах *P*-ветви в полосах 3-2, 2-1 молекул HF, образующихся в реакции в колебательно-возбужденных состояниях. Получены убедительные свидетельства того, что при давлении 4 *мм* рт. ст. обеднение верхнего лазерного уровня и обогащение нижнего не компенсировалось в полной мере релаксационными процессами, так что распределение по вращательным уровням оказывалось неравновесным.

Следует отметить, что в системе молекул с большим дипольным моментом вращательная релаксация должна протекать быстро, даже если момент инерции молекул мал. Так, например, в случае HCl релаксация протекает за время семи столкновений <sup>37</sup>. По-видимому, для того чтобы столкновения были эффективными в смысле такой релаксации, дипольными должны быть обе сталкивающиеся молекулы. При этом условии можно объяснить малую скорость вращательной релаксации, наблюдавшуюся в <sup>11</sup>, тем фактом, что парциальное давление молекул HF в условиях эксперимента было малым.

Скорость вращательной релаксации вообще может быть увеличена за счет добавления к смеси нейтральных примесей. При этом эффективны практически любые разбавители, хотя и в разной мере.

### V. КОЛЕБАТЕЛЬНО-КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ

Как отмечалось выше (гл. II), очень быстрыми являются релаксационные процессы типа

$$AB(v) + AB(v') \rightleftharpoons AB(v+1) + AB(v'-1)$$
(12)

(для простоты здесь рассматриваются двухатомные молекулы), которые приводят к установлению больцмановского распределения по колебательным уровням, но не меняют среднюю колебательную энергию молекул. Релаксацию такого типа принято называть колебательно-колебательной. Будем считать пока, что другие релаксационные процессы не играют существенной роли. Тогда скорость перераспределения заселенностей n(v) молекул AB зависит в основном от парциального давления этой компоненты смеси. На начальном этапе реакции, когда давление мало, заселенности n(v) пропорциональны величинам  $k_v$ . Именно в этот период наиболее вероятно получение полной или частичной инверсии. В дальнейшем накопление молекул AB приведет к быстрому перераспределению заселенностей, так что полная инверсия станет практически невозможной. Здесь сказывается существенный недостаток двухатомных молекул — отсутствие такого релаксационного процесса, который приводил бы к избирательному обеднению нижних уровней, не затрагивая верхних. Наоборот, переходы  $v + 1 \rightarrow v$ , как правило, происходят быстрее, чем  $v \rightarrow v - 1$ .

В пределе заселенности колебательно-вращательных уровней будут описываться квазибольцмановским распределением с двумя температурами  $T_{\text{кол}}$  и T. При этом температура T кинетических степеней свободы будет расти в ходе реакции, а колебательная — в лучшем случае оставаться постоянной. Поэтому на более поздних стадиях реакции условия для получения частичной инверсии также становятся неблагоприятными. Пусть, далее,  $k_v$  есть средняя по всем элементарным процессам скорость образования молекул AB в колебательном состоянии v, нормированная к единице:  $\Sigma k_v = 1$ ;  $\overline{k}$  и  $\overline{n}$  — матрицы-столбцы с элементами  $k_v$  и  $n_v =$ = n (v) соответственно;  $N_{AB}$  — концентрация молекул AB. Тогда имеем

$$\frac{\partial \bar{n}N_{AB}}{\partial t} = \bar{k} \frac{\partial N_{AB}}{\partial t} - \tilde{a}\bar{n}N_{AB}^2, \tag{13}$$

где  $\tilde{a}$  — приведенная к единице концентрации молекул *AB* матрица, определяющая колебательно-колебательную релаксацию системы в отсутствие химической реакции, т. е. когда  $\frac{\partial N_{AB}}{\partial t} = 0.$ 

В модели гармонического осциллятора элементы матрицы *а* равны (см., например, <sup>37,50</sup>)

$$\begin{aligned} a_{v, v+1} &= -(v+1) a_{0}, \\ a_{v+1, v} &= e^{-hv/kT^{o}} a_{v, v+1}, \\ a_{vv} &= [(v+1) e^{-hv/kT^{o}} + v] a_{0}, \\ a_{v, v'} &= 0, \text{ если } v' \neq v, v \pm 1, \\ a_{01} &= [1 - e^{-hv/kT^{o}}]^{-1/\tau_{0}}; \end{aligned}$$

$$(14)$$

эдесь  $1/\tau_0$  — характерная скорость релаксации в расчете на единицу концентрации  $N_{AB}$ ,  $T^{\circ}$  — некоторая колебательная температура, соответствующая средней колебательной энергии  $E_{\text{кол}} = \Sigma v h v n_v$ .

Вообще,  $1/\tau_0$  зависит от температуры, но эта зависимость относительно слаба. Поэтому при рассмотрении начальной стадии реакции, когда температура меняется незначительно, можно считать, что  $1/\tau_0$ постоянно.

Выпишем уравнение, описывающее изменение разности  $n_v - n_{v+1} = m_v$ :

$$\frac{\partial m_{v}}{\partial t} = (v+2) a_{0}m_{v+1} - \left\{ \left[ v + (v+2) e^{-hv/kT^{\circ}} \right] a_{0} + \frac{1}{N_{AB}} \frac{\partial N_{AB}}{\partial t} \right\} m_{v} + v e^{-hv/kT^{\circ}} a_{0}m_{v-1} + \frac{1}{N_{AB}} \frac{\partial N_{AB}}{\partial t} (k_{v} - k_{v+1}).$$
(13')

Из этого уравнения следует, что если  $m_{v+1}$ ,  $m_v$  и  $m_{v-1}$  одного знака с  $k_v - k_{v+1}$ , величина  $m_v$  не может изменить знак раньше или одновременно хотя бы с одной из величин  $m_{v-1}$  и  $m_{v+1}$ . Поэтому при  $k_v$ , монотонно убывающем с увеличением v, колебательная инверсия возникнуть не может. Этот результат является следствием того, что релаксационные переходы  $v + 1 \rightarrow v$  происходят быстрее, чем  $v \rightarrow v - 1$ .

Если же в некотором интервале  $v_4 \ll v \ll v_2$  выполнено условие  $k_v < k_{v+1}$ , то инверсия, возникнув первоначально в этой области уровней, может последовательно распространяться в обе стороны ( $v < v_1$  и  $v > v_2$ ) вследствие каскадных переходов  $v \rightarrow v - 1 \rightarrow v - 2$  и т. д. Исчезновение инверсии между уровнями этого интервала также должно происходить последовательно, начиная с его границ.

Если  $\frac{\partial N_{AB}}{\partial t}$  мало́, распределение  $\overline{n}$  стремится со временем к больцмановскому распределению  $\overline{n^{\circ}}$  с температурой  $T_{\text{кол}} = T^{\circ}$ , так что

$$\widetilde{a}\widetilde{n^{\circ}} \equiv 0, \qquad \sum v n_{v}^{\circ} = \sum v k_{v}.$$
(15)

Наоборот, если роль релаксации мала ( $\tilde{a} \approx 0$ ), то  $\overline{n} = \overline{k}$ . Из (13) можно получить условие, при котором распределение  $\overline{n}$  стремится к больцмановскому:

$$N_{AB}^{-1} \int_{0}^{\tau} N_{AB}^{2} dt' \cdot \frac{1}{\tau} \gg 1.$$
 (16)

Достаточным условием того, что колебательно-колебательная релаксация слабо возмущает распределение  $\vec{k}$  вблизи уровня v, является неравенство <sup>70</sup>

ŧ

$$\frac{v}{\tau_0} N_{AB}^{-1} \int_0^{\cdot} N_{AB}^2 dt' \ll 1.$$
 (17)

Легко видеть, что концентрация  $N_{AB}$  должна расти не медленнее чем по гиперболическому закону ( $N_{AB} \sim 1/t_0 - t$ ), чтобы условие (17) было выполнено в течение всего процесса. Поскольку такой рост невозможен, колебательно-колебательная релаксация начиная с некоторого времени существенно деформирует распределение  $\overline{k}$ . Формальное интегрирование (13) или интегрирование методом последовательных приближений дает для  $\overline{n}$ 

$$\overline{n} = \frac{1}{N_{AB}} \int_{-\infty}^{t} \exp\left[-\int_{t'}^{t} N_{AB}(t'') \,\widetilde{a} \, dt''\right] \frac{\partial N_{AB}}{\partial t'} \, dt' \overline{k}.$$
(18)

Экспонента в (18) определяется разложением в ряд

$$\overline{n} = \frac{1}{N_{AB}} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-1)^l}{l} \, \widetilde{a}^l \, \int_{-\infty}^t \frac{\partial N_{AB}}{\partial t'} \left( \int_{t'}^t N\left(t''\right) dt'' \right)^l dt' \cdot \overline{k}.$$
(18')

В интересном частном случае экспоненциального роста концентрации  $N_{AB} = N_0 e^{st}$  (18') легко преобразуется к виду

$$\overline{n} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-1)^l}{(l+1)!} \frac{N_{AB}^{l+1}}{s^l} \widetilde{a}^l \overline{k}.$$

$$(18'')$$

Это решение удобно использовать при  $N_{AB}a_0s^{-1} < 1$ , когда можно ограничиться небольшим числом слагаемых. Заметим, что решение (18')—(18'') справедливо независимо от вида матрицы  $\tilde{a}$ .

### м. С. ДЖИДЖОЕВ, В. Т. ПЛАТОНЕНКО, Р. В. ХОХЛОВ

### VI. КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ

Кроме колебательно-колебательной релаксации, эволюция распределения *n* определяется процессами дезактивации колебательно-возбужденных молекул при столкновениях и за счет излучения. Ниже для таких процессов используется термин колебательная релаксация. (Кроме того, на распределение *n* может влиять дезактивация при соударениях молекул со стенками реакционного объема. Это влияние существенно лишь при малых давлениях и подробно обсуждаться здесь не будет.)

Чтобы учесть колебательную релаксацию, уравнение (13) нужно переписать в виде

$$\frac{\partial \bar{n} N_{AB}}{\partial t} + \tilde{a} \, \bar{n} N_{AB}^2 + \tilde{b} \bar{n} N_{AB} = \frac{\partial N_{AB}}{\partial t} \bar{k}. \tag{13'}$$

В гармоническом приближении элементы b<sub>vv</sub>, равны (см. <sup>37</sup>)

$$b_{v, v'} = 0 \text{ при } v' \neq v, v \pm 1, \\b_{v, v+1} = (v+1)/\tau, \\b_{v+1, v} = b_{v, v+1} e^{-hv/kT}, \\b_{v, v} = [(v+1) e^{-hv/kT} + v]/\tau, \\\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{изл}}} + \sum_{n} \frac{1}{\tau_{n}} N_{N}; \end{cases}$$
(14')

здесь  $\tau_{изл}$  — время спонтанного излучательного перехода 1—0;  $N_n$  — концентрация молекул *n*-го типа в смеси;  $1/\tau_n$  — величина, характеризующая скорость релаксации в расчете на единицу концентрации  $N_n$ .

Эффективность различных молекул в смысле дезактивации колебаний *AB* существенно различна. Кроме того, она вообще очень сильно зависит от кинетической температуры среды. Поэтому величина 1/т зависит от времени гораздо сильнее, чем 1/ $\tau_0$ .

До сих пор полагалось, что колебательно-колебательная релаксация протекает быстрее, чем колебательная. Чтобы конкретизировать условие, при котором это справедливо, представим распределение  $\overline{n}$  в виде  $\overline{n} = \overline{k} + \overline{\Delta}$ . Из (13') можно получить, что поправка  $\Delta_v$  мала по сравнению с  $k_v$ , если

$$\frac{v}{N}\int_{-\infty}^{t}\frac{N_{AB}^{2}}{\tau_{0}}dt'+\frac{v}{N}\int_{-\infty}^{t}\frac{N_{AB}}{\tau}dt'\ll1.$$
(17')

Можно считать, что установление больцмановского распределения определяется только колебательно-колебательной релаксацией, если для всех *v*, которые необходимо учитывать, для некоторого *t* справедливо

$$\frac{v}{N}\int_{-\infty}^{t}\frac{N_{AB}}{\tau}dt'\ll\frac{v}{N}\int_{-\infty}^{t}\frac{N^{2}}{\tau_{0}}dt'\approx 1.$$

(Для последующих промежутков времени будет выполнено  $N^2/\tau_0 \gg N/\tau$ .) Рассмотрим обратную ситуацию, вообще гораздо менее вероятную. Будем считать, что колебательно-колебательная релаксация не играет

роли (условие, при котором это возможно, определено ниже). Тогда из (13') следует

$$\overline{n} = \frac{1}{N_{AB}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\int_{t'}^{t} \frac{1}{\tau} dt'' \cdot \widetilde{b}\right) \frac{\partial N_{AB}}{\partial t'} dt' \cdot \overline{k}.$$
(19)

654

Можно показать, что (19) близко к больцмановскому распределению с температурой  $T_{\text{кол}} = T$ , если <sup>70</sup>

$$N(t) - N(t - \tau) \ll N(t).$$
(16')

Здесь положено для простоты, что т постоянно. Если (16') выполнится раньше, чем нарушится (17), колебательно-колебательную релаксацию можно не рассматривать совсем. Такой режим релаксации возможен только в том случае, когда  $N_{AB}(t)$  растет медленнее, чем экспонента. В случае экспоненциального роста  $N_{AB} = N_0 e^{st}$  из (13') или из (19) найдем

$$\overline{n} = \frac{s}{s + \overline{b}} \,\overline{k},\tag{19'}$$

т. е. распределение n постоянно во времени. Оно близко кk, если  $s \gg v/\tau$ в той области v, где  $k_v$  существенно отлично от нуля.

Таким образом, в случае экспоненциального или более быстрого роста  $N_{AB}$  только колебательно-колебательная релаксация может привести к установлению больцмановского распределения  $n_v$ . Поэтому учет ее обязателен.

При медленном нарастании  $N_{AB}$  вообще возможен любой механизм изменения  $n_v$ . В частности, при малых v неравенство (17') может нарушиться прежде всего за счет первого члена, а при больших v, но таких, которые все еще необходимо учитывать, — за счет второго. В этом случае анализ уравнения (13') сложен, поскольку оно нелинейно.

Умножив уравнение для  $n_v$  на vhv и просуммировав по v, можно получить уравнение для средней колебательной энергии молекулы  $E_{\text{кол}} = \Sigma vhvn_v$ :

$$\frac{\partial E_{\text{ROII}}}{\partial t} = -\frac{E_{\text{ROII}} - E_0}{\tau} + E^0 \frac{1}{N_{AB}} \frac{\partial N_{AB}}{\partial t} , \qquad (20)$$

где  $E_0$  — средняя колебательная энергия при  $T_{\text{кол}} = T$ ,  $E^0 = \Sigma v \hbar v k_v$ . Следует отметить, что при больших концентрациях  $N_{AB}$  величина  $1/\tau$  зависит через температуру от  $E_{\text{кол}}$ , поэтому уравнение (20), вообще говоря, нелинейно. В отсутствие такой зависимости оно легко интегрируется:

$$E_{\text{KOR}} = \int_{-\infty}^{t} \exp\left(-\int_{t'} \frac{dt''}{\tau}\right) \left(\frac{E_0}{\tau} + E^0 \frac{1}{N_{AB}} \frac{\partial N_{AB}}{\partial t'}\right) dt'.$$
(20')

Легко видеть, что  $E_{\text{кол}}$  остается близким к  $E^0$ , если концентрация  $N_{AB}$  растет как  $N_0 \exp \left[ \int_{0}^{t} s(t') dt' \right]$ , причем  $s(t) \gg 1/\tau$ .

Как показано в гл. II, даже в случае больцмановского распределения  $n_v$  возможно, в принципе, получение генерации за счет частичной инверсии, если  $T_{\rm кол}/T$  достаточно велико. Мощность и длительность такой генерации можно оценить из следующих соображений. Будем считать, что вращательная и колебательно-колебательная релаксации протекают настолько быстро, что распределения  $n_v$  и n (*j*) близки к больцмановским. За счет генерации колебательная температура поддерживается на таком уровне, что коэффициент усиления k в среде близок к пороговому  $k_0$ :

$$k = \Delta n \cdot N_{AB} \kappa_{a} \approx k_{0}, \qquad (21)$$

где  $\Delta n$  — максимальное значение инверсии, которое задается выражением (8") с v = 0;  $\varkappa$  — коэффициент, связывающий абсолютное значение инверсии с коэффициентом усиления.

Соотношения (8'), (9') и (21) позволяют выразить колебательную температуру  $T_{\kappa o \pi}$  (t) через температуру кинетических степеней свободы:

$$\nu/T_{\rm KOJ} \approx (\alpha k/Bhc) \ln AN_{AB} + 2 \left[ (kT/hcB) \ln AN_{AB} \right]^{1/2}, \tag{22}$$

где

$$A = 2e^{-hv/kT} (1 - e^{-hc/kT_{h}}) e^{-1} \varkappa / Z_{BD} k_{0}.$$

Как показывают численные оценки, при температурах T выше комнатной для получения генерации необходимо, чтобы  $T_{\rm кол}$  составляло несколько тысяч градусов, т. е. было порядка характеристической температуры  $T = h\nu/k$ .

В этой области можно пренебречь зависимостью величины A от  $T_{\text{кол}}$ , положив  $A \approx 0.5e^{-1} \varkappa (Z_{\text{вр}} k_0)^{-1}$ . Тогда (22) дает явную зависимость  $T_{\text{кол}}$  (T) и, если T (t) известно, зависимость  $T_{\text{кол}}$  (t).

Мощность генерации W<sub>2</sub> определяется из закона сохранения энергии:

$$W_2 = \varepsilon^0 \frac{\partial N_{AB}}{\partial t} - N_{AB} \frac{\varepsilon_{\text{ROJ}} (T_{\text{ROJ}}) - \varepsilon_{\text{ROJ}} (T)}{\tau} - N_{AB} \frac{\partial \varepsilon_{\text{ROJ}}}{\partial T_{\text{ROJ}}} \frac{\partial T_{\text{ROJ}}}{\partial t} . \tag{22'}$$

Первый член в правой части (22) соответствует колебательной энергии, выделяющейся в реакции в единицу времени, второй — потерям за счет дезактивации, третий — изменению колебательной энергии системы.

Строго говоря, правая часть (22') должна быть умножена на  $(T_{\text{кол}} - T) T_{\text{кол}}^{-1}$ , но эта величина близка к единице.

Выражение (22') дважды проходит через нуль — в момент начала и в момент срыва генерации. Естественно, что в области, где выражение (22') отрицательно, равенство (22) не выполняется.

#### VII. ВЛИЯНИЕ АНГАРМОНИЗМА КОЛЕБАНИЙ НА РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Выражения (14) для элементов матрицы  $\tilde{a}$  справедливы лишь в пренебрежении ангармонизмом колебаний. Они получены в предположении, что вероятность процесса (12) пропорциональна произведению v (v' + 1)P, где P не зависит от v и v'<sup>37</sup>. При наличии ангармонизма дефект энергии в (12) отличен от нуля и приблизительно пропорционален разности v - v'; следовательно, вероятность процесса существенно зависит от этой разности. При этом элементы матрицы  $\tilde{a}$  зависят от распределения n (v) и уравнение (13) становится нелинейным, что существенно затрудняет его исследование.

В большинстве случаев рассмотрение линейной задачи, по-видимому, достаточно для нахождения основных закономерностей работы химического лазера, связанных с релаксационными процессами типа (12). Действительно, изменение заселенностей n(v) гораздо сильнее сказывается на величине инверсии заселенностей n(v) гораздо сильнее сказывается на величине инверсии заселенностей, чем на элементах матрицы  $\tilde{a}$ . Пусть, например, в момент времени  $t_1$  n(v) = 0,3, n(v + 1) = 0,4, а в момент  $t_2$   $n(v_0) = n(v_0 + 1) = 0,25$ . Элементы матрицы  $\tilde{a}$  изменятся при этом не более чем на 15% (предполагается, что изменение заселенностей остальных уровней также не превышает 15%). Изменение же разности  $n(v_0 + 1) - n(v_0)$  крайне существенно.

Еще более важным является тот факт, что в целом скорость релаксационных процессов (12), в принципе, может существенно уменьшиться из-за наличия дефекта энергии в них, т. е. вследствие ангармоничности.

Однако ангармонизм колебаний обычно не слишком велик, так что для определенных колебательно-вращательных переходов дефект энергии мал. Рассмотрим, например, следующий элементарный акт, разрешенный

#### при дипольном взаимодействии:

$$\operatorname{HCl}(v=0, j) + \operatorname{HCl}(v_2=2, j') \stackrel{\longrightarrow}{\leftarrow} \operatorname{HCl}(v=1, j-1) + \operatorname{HCl}(v=1, j'-1).$$
(12')

Колебательная энергия молекул в процессе (12') увеличивается приблизительно на 100 см<sup>-1</sup>, вращательная — уменьшается приблизительно на 2  $(j + j') \cdot 10$  см<sup>-1</sup>. Если j + j' = 5, общий дефект энергии в (12') близок к нулю.

Максимальным ангармонизмом обладают колебания водородсодержащих молекул. В то же время вращательные постоянные этих молекул также велики. Поэтому практически всегда вращательные уровни j, соответствующие малому дефекту энергии в (12) и дающие, следовательно, основной вклад в суммарную вероятность обмена колебательными квантами, лежат достаточно низко. Их заселенности, вообще говоря, не малы и не слишком резко зависят от температуры  $T_{\rm вр}$ . Поэтому скорость релаксационных процессов (12) также должна слабо зависеть от температуры.

Наконец, вследствие ангармонизма колебаний вид матрицы a будет, вообще говоря, отличен от (14). Важное свойство процесса колебательной релаксации, которое отражает эта матрица, состоит в том, что скорость переходов  $v + 1 \rightarrow v$ , v + 2 всегда выше, чем  $v \rightarrow v + 1$ , v - 1, т. е. обеднение верхнего уровня всегда происходит быстрее, чем нижнего. Это свойство сохранится и при наличии ангармонизма, если сумма заселенностей  $\sum_{v'=v+1}^{\infty} n(v')$  не мала по сравнению с  $\sum_{v'=0}^{v-1} n(v')$ . Существенно, что при наличии ангармонизма колебаний, вероятности прямого и обратного процессов (12), вообще говоря, не равны. При этом, как показали авторы 80, колебательно-колебательный обмен приводит к установлению квазиравновесного распределения по колебательным уровням, существенно отличающегося от больцмановского. Это отличие тем значительнее, чем больше запас колебательной энергии молекул и чем ниже кинетическая температура T. Отношение n(v+1)/n(v) для такого распределения растет с увеличением v и в области высоких уровней может превышать елиницу.

Запись матрицы  $\tilde{b}$  в виде (14'), строго говоря, является корректной только в случае смеси AB с одноатомными газами. В других случаях корректность (14') должна обсуждаться специально. Тем не менее случаи, когда (14') существенно неверно, представляются исключительными. В качестве примера рассмотрим систему  $H_2 + HF$ , в которой возможен обмен колебательной энергией следующего типа:

$$\text{HF}(v) + \text{H}_{2}(0) \rightleftharpoons \text{HF}(v-1) + \text{H}_{2}(1) - \Delta E.$$
 (12")

При v = 1  $\Delta E = 200 \ cm^{-1}$ . Из-за сильного ангармонизма колебаний HF  $\Delta E$  быстро растет с увеличением v. Можно ожидать, что вероятность процесса (12") максимальна при v = 1 и быстро уменьшается с увеличением v. Тогда колебательная инверсия заселенностей в принципе может быть получена даже при условии  $k_v > k_{v+1}$  для всех v. (Заметим также, что энергия может накапливаться в виде колебаний H<sub>2</sub>, поэтому уравнения (13'), вообще говоря, недостаточно для описания процесса.)

Даже при нарушении (14), (14') большинство полученных выше качественных результатов остается справедливым, поскольку они слабо зависят от конкретного вида матриц  $\tilde{a}$  и  $\tilde{b}$ .

Оценка вероятностей колебательных переходов при столкновении молекул по существующим в настоящее время теориям может быть про-

изведена лишь очень грубо. Так, известный метод Герцфельда — Шварца — Славского часто дает для величин т, значения, на несколько порядков отличающиеся от экспериментальных. По-видимому, основной его недостаток состоит в том, что в нем не учитывается изменение вращательных состояний молекул в столкновениях и их анизотропия. В последнее время достигнуты значительные успехи в дальнейшей разработке теории колебательных переходов. Например, учет анизотропии молекул позволил авторам 51 найти ряд релаксационных констант, значительно более близких к экспериментально наблюдаемым, чем это было возможно при использовании метода Герцфельда — Шварца — Славского. Очень хорошее совпадение теоретических вероятностей колебательных переходов при столкновениях  $\dot{CO_2} - H_2$ ,  $\dot{CO_2} - N_2$ ,  $\dot{CO_2} - D_2$  с экспериментальными получено в работах <sup>52</sup>, в которых учитывалось изменение вращательных состояний молекул в столкновениях. Тем не менее надежные значения времен релаксации в настоящее время могут быть получены преимущественно экспериментальным путем.

Вероятности колебательных переходов для ряда молекулярных систем приведены, например, в <sup>37, 38, 43</sup>. В последнее время в связи с развитием лазерной техники получено большое количество новых экспериментальных данных о скоростях таких процессов (см., например, <sup>40, 41, 32, 33</sup>).

### VIII. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ. ПРОСТАЯ ЦЕПНАЯ РЕАКЦИЯ

Одним из важнейших факторов, определяющих возможность использования химической энергии для получения лазерной генерации, является скорость реакции. Обычно химические реакции протекают относительно медленно, так что, например, неравенство (17) может быть выполнено лишь в начальный период процесса. Основной причиной медленности реакций является наличие конечной энергии активации, необходимой для протекания большинства химических процессов (закон Аррениуса). При низких температурах в них могут участвовать лишь немногие частицы на «хвосте» максвелловского распределения. Скорость реакции быстро увеличивается при повышении температуры (последнее может происходить за счет энергии, выделяющейся в реакции, если теплоемкость системы не слишком велика, т. е. смесь не очень разбавлена). В большинстве случаев это увеличение значительнее, чем увеличение скорости релаксационных процессов. Повышение температуры может быть полезным только при наличии неравновесного распределения k<sub>p</sub> продуктов реакции. В противном случае оно ухудшает условия для получения частичной инверсии и, во всяком случае, снижает эффективность преобразования колебательной энергии в когерентное излучение. Скорость реакции зависит также от давления смеси (кроме того, — от относительных концентраций их компонент, которые предполагаются выбранными оптимальным образом). В важнейшем случае бимолекулярных реакций эта зависимость линейна, поэтому изменение давления не меняет относительных скоростей реакции релаксационных процессов. и

Высокая скорость реакции может быть задана принудительно образованием большого числа активных центров, например с помощью электрического разряда или фотолиза. Такое воздействие требует больших затрат энергии. Наиболее перспективно в этом смысле использование цепных разветвленных реакций, скорости которых могут быть очень высокими и слабо зависят от величины энергии, затрачиваемой на их инициирование. Впервые использование реакций с разветвленными цепями в химических лазерах было предложено и рассмотрено теоретически Тальрозе <sup>4</sup>. Позже этот вопрос исследовался также Ораевским <sup>34</sup> и авторами <sup>20</sup>. Общие закономерности, определяющие скорости химических реакций, изложены, например, в монографиях<sup>43, 53</sup>. Здесь же будут кратко рассмотрены некоторые конкретные типы реакций с точки зрения возможных скоростей нарастания концентрации их продуктов и выполнения условий (17), (17'). Рассмотрение проводится применительно к импульсным режимам.

Оценим число молекул AB, которое может быть получено при выполнении (17), (17'), на примере простейшей неразветвленной цепной реакции (11') — (11''). Как будет показано ниже, оно существенным образом зависит от скорости зарождения цепей, т. е. фактически от энергии, затрачиваемой на инициирование реакции. Для конкретности будем считать, что такое инициирование осуществляется фотохимическими процессами

$$Cl_2 + h\nu \rightarrow Cl + Cl.$$
 (23)

Ради простоты положим, что кинетическая температура T мало меняется в ходе реакции, так что сечения всех элементарных процессов остаются постоянными (такое предположение справедливо при рассмотрении начального периода реакции, когда  $N_{\rm Cl} \ll N_{\rm H_2} + N_{\rm Cl_2}$ ).

рении начального периода реакции, когда  $N_{\rm Cl} \ll N_{\rm H_2} \perp N_{\rm Cl_2}$ ). Процессы (11') являются очень быстрыми <sup>43</sup>, так что атом водорода, возникающий в (11''), практически мгновенно (при первом же соударении с Cl<sub>2</sub>) вступает в реакцию (11'). Поэтому скорость образования молекул HCl можно выразить в виде

$$\frac{\partial N_{\rm HCl}}{\partial t} = 2\sigma N_{\rm Cl} N_{\rm H_2},\tag{24}$$

где  $\sigma$  — константа скорости (10'), зависящая от температуры:  $\sigma = \sigma_0 \exp(-F_a/kT)$ .

Процессы (11') - (11'') не влияют на концентрацию атомов хлора (вместо атома хлора, вступающего в (11''), сразу возникает атом Cl в результате (11')). Ее изменение определяется числом w(t) фотохимических актов (23) в единицу времени и скоростью процессов гибели в тройных столкновениях. Численные оценки показывают, что за время, в течение которого выполняется (17'), процессами гибели можно пренеt

бречь, так что  $N_{\rm Cl} \approx \int\limits_{0}^{t} w(t') \, dt'$ . Будем считать  $N_{\rm Cl}$  заданным в виде

$$N_{\rm Cl} = A t^n, \tag{25}$$

где  $n \ge 0$  не обязательно целое число. Положим также, что  $N_{H_2}^{\bullet}$  достаточно велико и его изменением можно пренебречь. Из (24), (25) получим

$$N_{\rm HCl} = \frac{1}{n+1} \, \sigma N_{\rm H_2} A t^{n+1}. \tag{26}$$

Из (17) и (26) следует для времени  $t_0$ , в течение которого колебательноколебательная релаксация не влияет существенно на распределение  $n_v$ , и для концентрации  $N_{\rm HCl}(t_0)$ 

$$t_0^{n+2} \ll (n+1) (2n+3) \tau_0 / v \sigma N_{\mathrm{H}_2} A,$$
 (27)

$$N_{
m HCl} \ll \left(rac{2n+3}{v}
ight)^{rac{n+1}{n+2}} \left(rac{\sigma N_{
m H_2}A au_0}{n+1}
ight)^{rac{1}{n+2}}, \quad N_{
m HCl}\left(t_0
ight) < \left[rac{2n+3}{n+4}rac{ au\sigma}{v}N_{
m H_2}N_{
m Cl}\left(t_0
ight)
ight]^{1/2}.$$

Аналогично из (17') и (26) можно оценить время  $t'_{0}$ , в течение которого

колебательная релаксация не играет роли, и концентрацию  $N_{\mathrm{HCl}}(t'_{o})$ . Обычно в условиях экспериментов  $1/\tau \approx N_{\rm H_2}/\tau_{\rm H_2}$ . При этом имеем

$$t'_{0} \ll \frac{n+2}{v} \tau_{\rm H_{2}} / N_{\rm H_{2}}, \quad N_{\rm HCl} (t'_{0}) \ll \frac{n+2}{n+4} \frac{\tau_{\rm H_{2}} \sigma A}{v} \left( \frac{n+2}{v} \frac{\tau_{\rm H_{2}}}{N_{\rm H_{2}}} \right)^{n},$$

$$N_{\rm HCl} (t'_{0}) < \frac{n+2}{n+4} \frac{\tau_{\rm H_{2}}}{v} \sigma N_{\rm Cl} (t'_{0}).$$
(27')

Легко видеть, что при равных  $N_{
m Cl}$  времена  $t_0$  и  $t_0'$  минимальны, а  $N_{
m HCl}$   $(t_0)$ и  $N_{\rm HCl}(t_0)$  максимальны при n = 0, т. е. когда импульс фотовспышки близок к дельтообразному. Обычно длительность этого импульса велика, так что нужно учитывать только его передний фронт, который можно аппроксимировать зависимостью типа  $t^{n-1}$ , 0 < n-1 < 1. Поэтому в выражениях (25) — (27') 1 < n < 2.

Правые части (27) — (27') дают порядок времен, в течение которых возможно наличие инверсии в продуктах реакции  $H_2 + Cl_2$ , и соответствующие этим временам концентрации N<sub>HCl</sub>. Функциональный вид этих выражений существенно различен, т. е. в различных диапазонах концентраций N<sub>H2</sub>, температур и мощностей, затрачиваемых на иниципрование реакции, основную роль играет тот или иной тип релаксации.

Интересно, что при n = 0 концентрация  $N_{\text{HCl}}(t'_0)$  не зависит от  $N_{\text{H2}}$ . В этом случае для получения максимальной энергии генерации целесообразно увеличивать концентрацию N<sub>H2</sub> до тех пор, пока колебательноколебательная релаксация станет играть пренебрежимо малую роль в течение времени порядка t'.

Практически наиболее реальна ситуация, когда  $n \approx 2$  (генерация наблюдается на переднем фронте импульса фотовспышки). При этом  $N_{\rm HCl}(t_0) \sim N_{\rm H_2}^{1/4}$ , а  $N_{\rm HCl}(t_0) \sim N_{\rm H_2}^{-2}$ . С увеличением концентрации водорода энергия генерируемого излучения должна сначала медленно увеличиваться, а затем резко уменьшаться. Зависимость этой энергии от мощности фотовспышки (от величины А) монотонна.

Легко видеть, что при малых мощностях энергия пропорциональна А, при больших мощностях пропорциональна  $A^{1/(4+n)}$ 

Температурная зависимость величин  $t_0$ ,  $N_{\rm HCl}(t_0)$  и  $t_0'$ ,  $N_{\rm HCl}(t_0')$  также существенно различна. Время  $t_0$  всегда уменьшается, а  $N_{\rm HCl}(t_0)$  растет с ростом температуры:  $t_0 \sim \sigma^{-1/(n+2)} \sim \exp[Ea/(n+2)RT]$ ,  $N_{\rm Cl}(t_0) \sim \sim \exp[-Ea/(n+2)RT]$ . Величины же  $t'_0$  и  $N_{\rm HCl}(t'_0)$  зависят от температуры не только через  $\sigma(T)$ , но и через  $\tau_{H_2}(T)$  ( $\tau_{H_2} \sim \exp[-\operatorname{const}/T^{1/3}]$ ). Поэтому в различных диапазонах температур и при разных *n* характер зависимости t'<sub>0</sub> и N<sub>HCl</sub> (t'<sub>0</sub>) от температуры может быть различным.

оценим численно величины  $t_0$ ,  $N_{\rm HCl}(t_0)$ ,  $t'_0$  и  $N_{\rm HCl}(t'_0)$  в оптимальном случае n = 0. Согласно <sup>28</sup>  $\sigma = 10^{14} \exp[-5.5 \ \kappa \kappa \alpha n/RT] \ cm^3 monb^{-1}ce\kappa^{-1}$ . Величины  $\tau_{\rm H_2}$ ,  $\tau_0$  при  $T = 300^{\circ}$  К равны <sup>32, 33</sup>  $\tau_{\rm H_2} = 10^{-2}$  сек mop,  $\tau_0 = 10^{-5}$  сек mop. Для v = 2 (см. гл. III) и  $T = 300^{\circ}$  К получим

$$t_0 \ll 4 \cdot 10^{-4} (N_{\mathrm{H}_2} N_{\mathrm{Cl}})^{-1/2}, \quad N_{\mathrm{HCl}} (t_0) \ll 0, 1 (N_{\mathrm{H}_2} N_{\mathrm{Cl}})^{1/2};$$

$$t'_0 \ll 10^2 N_{\rm H2}^{-1}$$
,  $N_{\rm HCl}(\iota'_0) \ll 5N_{\rm Cl}$ .

Таким образом, при  $T = 300^{\circ}$  К число молекул HCl *n*, образующихся за время, в течение которого колебательная релаксация не искажает существенно распределения k<sub>v</sub>, оказывается того же порядка, что и число атомов хлора, возникающих в результате фотохимических процессов (23). С увеличением температуры  $N_{\rm HCl}(t_0)$  резко растет, поскольку в этой

области температур экспоненциальная зависимость  $\sigma(T)$  является в (27') доминирующей.

Как показывают приведенные оценки, концентрации  $N_{\rm HCl}(t_0)$  малы по сравнению с  $N_{\rm H_2} + N_{\rm HCl}$ , так что, в соответствие с принятым ранее предположением, прирост температуры за счет энергии, выделяющейся в реакции, незначителен. Тем не менее изменение температуры в ходе реакции может иметь существенное значение, поскольку константа скорости  $\sigma(T)$  сильно зависит от температуры. Ораевский и Игошин <sup>54</sup> исследовали задачу о получении колебательной инверсии в реакции  $H_2 + Cl_2$  численными методами, учитывая зависимость  $T(N_{\rm HCl})$ . К сожалению, авторы по необходимости использовали ненадежные значения для вероятностей обмена колебательными квантами при столкновении молекул HCl, вычисленные ими по методу Герцфельда — Шварца — Славского.

Тем не менее результаты 54 представляют существенную ценность, по крайней мере для качественного понимания кинетики процессов в импульсном химическом лазере. Согласно этим результатам инверсия заселенностей между колебательными уровнями 2—1 молекул HCl обычно существует в течение короткого времени на начальной стадии реакции (когда в реакцию вступает порядка 1% Cl<sub>2</sub>). Интересно, что в результате каскадных переходов  $v \rightarrow v - 1$  в системе возникает инверсия между уровнями 3-2, причем время ее существования больше, чем для уровней 2-1. Необходимо отметить, что этот результат существенно зависит от соотношения между вероятностями обмена колебательными квантами (12') при различных v, v', использованными для расчета. Как и следовало ожидать, время существования инверсии резко уменьшается, а ее пиковое значение возрастает при повышении начальной температуры. Авторы нашли, что эффективность работы лазера улучшается с повышением температуры практически во всем реально достижимом интервале температур (при этом не учитывалась возможность использования частичной инверсии).

В работе <sup>54</sup> не учитывались процессы дезактивации колебательновозбужденных молекул HCl в столкновениях с водородом. Поэтому при малых скоростях нарастания концентрации  $N_{\rm HCl}$  (малые энергии поджига) и при больших концентрациях  $N_{\rm H2}$  надежность результатов <sup>54</sup> уменьшается.

Заканчивая рассмотрение системы  $H_2 + Cl_2$ , сравним максимальное значение колебательной инверсии  $\Delta n$ , которое может быть получено в отсутствие релаксационных процессов (на начальной стадии реакции), с максимальным значением колебательно-вращательной инверсии, которое могло бы быть получено, если бы установление больцмановского распределения  $n_v$  происходило мгновенно, а дезактивация отсутствовала. Для оценок воспользуемся результатами <sup>48</sup> для распределения  $k_v$  (см. гл. II), полагая, что  $k_0 \ll k_1$ . При нормировке этого распределения следует учесть, что в процессах (11') почти все молекулы образуются в невозбужденном состоянии (v = 0). Тогда в случае полной инверсии получим

$$\Delta n_m \approx (k_2 - k_1) \max\left\{ (2j+1) \exp\left[-j \left(j+1\right) hcB/kT\right] \right\} Z_{\rm Bp}^{-1}, \tag{28}$$

$$\Delta n_m = \frac{(k_2 - k_1) e^{-1/2}}{Z_{\rm BD}} = \frac{0.1}{Z_{\rm BD}} \,. \tag{29}$$

Для оценки частичной инверсии необходимо задать  $T_{\text{кол}}$  и T. Колебательная инверсия в отсутствие потерь определяется распределением  $k_v$  и оказывается равной 6000—7000° К. Оценки по формулам (8'), (9') дают для  $\Delta n_m$  при  $T_{\text{кол}} = 6000^\circ$  К и  $T = 500^\circ$  К значение в 10 раз меньшее, чем (29):  $\Delta n_m = 0.01 Z_{\text{вр}}^{-1}$ .

I,

661

Уменьшение инверсии и, следовательно, коэффициента усиления в 10 раз по сравнению с максимальным представляется не слишком большим. Вместе с тем из результатов экспериментального исследования лазеров на реакции  $H_2 + Cl_2$  следует, что при наличии больцмановского распределения  $n_v$  генерация не наблюдается (см. гл. VIII). Это может означать, что колебательная релаксация играет существенную роль в исследованном диапазоне концентраций  $N_{H_2}$ ,  $N_{Cl}$  и температур либо процент энергии, выделяющейся в виде колебательной в процессах (11') ниже принятого здесь. (Следует также учитывать потери колебательной энергии на генерацию. Хотя при современных к. п. д. химических лазеров эти потери незначительны, для более строгого исследования вопроса о возможности получения генерации при больцмановском распределении  $n_v$  они должны быть исключены. Это может быть достигнуто, например, использованием резонатора с модулированной добротностью.)

Если для оценки  $T_{\rm кол}$  использовать результаты <sup>48</sup>, согласно которым лишь 7% энергии процесса (11') выделяется в виде колебательной, температура  $T_{\rm кол}$  оказывается равной приблизительно 2700° К. Тогда при  $T = 500^{\circ}$  К инверсия крайне мала:

$$\Delta n_m \approx 10^{-6}/Z_{\rm BD}$$
.

#### IX. РАЗВЕТВЛЕННЫЕ ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ

Как указывалось выше, наиболее быстрыми являются реакции с разветвленными цепями. В настоящее время известно незначительное число таких реакций. К ним относятся: окисление  $H_2$ ,  $PH_3$ ,  $SiH_4$ ,  $CS_2$ , CO, фосфора, разложение  $NCl_3$ , ряд реакций молекулярного фтора, в том числе с  $H_2$ ,  $CH_3$ , J, HJ и некоторые другие. Закономерности протекания цепных разветвленных реакций обычно рассматриваются на примере хорошо изученной реакции окисления водорода <sup>34, 54</sup>. С точки зрения дальнейшего применения результатов здесь целесообразно рассмотреть реакцию водорода с фтором.

Как показано Семеновым и Шиловым <sup>55</sup> на основе экспериментальных результатов Шилова и сотрудников <sup>56</sup>, эта реакция относится к типу разветвленных цепных с энергетическим разветвлением. Она протекает по следующей схеме:

(30a)	$F_2 \rightarrow F + F$	_	зарождение цепей,
(306)	$F + H_2 \rightarrow HF (v \leq 3) + H$		продолжение це-
			пей,
(30в)	$H + F_2 \rightarrow HF (v \leqslant 6) + F$	_	то же,
(30г)	$HF (v \ge 4) + F_2 \rightarrow HF (v' \le 4) + F + F$		ветвление цепей,
(30д)	$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M, HO_2 \rightarrow$ стенка		гибель цепей,
(30e)	$H \rightarrow$ стенка, $F \rightarrow$ стенка,		гибель цепей.

(30ж) Процессы колебательно-колебательной релаксации и дезактивации колебаний НF (в том числе на стенках).

При малых давлениях частота столкновений и, следовательно. скорости процессов (306), (30в), (30г) малы, а вероятность гибели активных частиц H, F, HF ( $v \ge 4$ ) на стенках велика. Поэтому при малых давлениях реакционная смесь устойчива (т. е. не самовозгорается). При больших давлениях становится значительной вероятность гибели атомов H в тройных столкновениях (30д) (радикалы HO<sub>2</sub> малоактивны и гибнут на стенках), поэтому смесь также остается устойчивой. В некоторой промежуточной области давлений процессы (30б), (30в), (30г) могут быть доминирующими; тогда реакция прогрессивно развивается, т. е. смесь самовозгорается. Соответствующий диапазон давлений зависит от температуры смеси. На плоскости с координатами *T*, *p* существует некоторая область — полуостров воспламенения, наличие которого типично для разветвлен-

ных цепных реакций (рис. 3). Нижняя граница этого полуострова называется первым пределом воспламенения, верхняя — вторым. (В. Л. Тальрозе показал, что процессы  $HO_2 + F_2 \rightarrow HF + O_2 + F$ приводят к существованию третьего предела воспламенения, показанного на рис. 3 штриховой линией.) Пределы воспламенения зависят, естественно, от относительных концентраций компонентов смеси, нижний предел существенно зависит от размеров и конфигурации реакционного объема, а также от материала его стенок.

Заметим, что существование полуострова воспламенения практически однозначно свидетельствует о разветвленном цепном механизме реакции. (Обратное утверждение, вообще говоря, неверно.) Наличие верхних пределов (второго

Наличие верхних пределов (второго и третьего) у цепной реакции хотя и типично, но в принципе не обязательно. Например, в рассматриваемой схеме вто-



Рис. 3.

рой предел возникает только из-за присутствия кислорода в смеси. Исходя из схемы (30а) — (30ж), запишем уравнения, определяющие изменение концентраций  $N_{\rm H}$ ,  $N_{\rm F}$ ,  $N_{\rm HF(v)}$ :

$$\frac{\partial N_{\rm H}}{\partial t} = -\left(\omega_3 N_{\rm F_2} + \omega_5 N_{\rm O_2} N_{\rm M} + \omega_6\right) N_{\rm H} + \omega_2 N_{\rm H_2} N_{\rm F},\tag{31a}$$

$$\frac{\partial N_{\mathrm{F}}}{\partial t} = \omega_{3} N_{\mathrm{F}_{2}} N_{\mathrm{H}} - (\omega_{2} N_{\mathrm{H}_{2}} + \omega_{7}) N_{\mathrm{F}} + N_{\mathrm{F}_{2}} \sum_{v \geq 4} \omega_{4,v} N_{\mathrm{HF}(v)} + W(t), \quad (316)$$

 $\frac{\partial N_{\mathrm{HF}(v)}}{\partial t} = \omega_{3}k_{v}N_{\mathrm{F2}}N_{\mathrm{H}} - \omega_{4, v}N_{\mathrm{F2}}N_{\mathrm{HF}(v)} +$ член, учитывающий

релаксационные процессы и гибель на стенках. (31в)

Здесь  $\omega_2$ ,  $\omega_3$ ,  $\omega_{4, v}$ ,  $\omega_5$  — константы скоростей соответствующих процессов ( $\omega_{4, v > 4} = 0$ ), W(t) — скорость зарождения цепей (30a); смысл символов  $\omega_6$  и  $\omega_7$  обсуждается ниже.

Если колебательно-колебательная релаксация не учитывается, в уравнения (31) войдут концентрации  $N_{\mathrm{HF}(v)}$  только с v = 4, 5, 6 (практически всегда  $h\mathbf{v} \gg kT$  и, следовательно,  $N_{\mathrm{HF}(7)} = 0$ ,  $\frac{\partial N_{\mathrm{HF}(v \ge 4)}}{\partial t}$  не зависит от  $N_{\mathrm{HF}(v < 4)}$ ). Учет же такой релаксации приводит к увеличению числа уравнений, входящих в систему.

Скорости ухода частиц H, F, HF (v) из данной области пропорциональны градиентам соответствующих концентраций. Поэтому  $\omega_6$ ,  $\omega_7$ содержат оператор градиента и уравнения (31) являются уравнениями в частных производных.

При рассмотрении начальной стадии реакции можно положить  $N_{\rm H_2} = N_{\rm H_2}$   $(t=0), N_{\rm F_2} = N_{\rm F_2}$  (t=0), T=T (t=0). Если, кроме того, концентрация  $N_{\rm HF}$  настолько мала, что члены, учитывающие колебательно-колебательную релаксацию, в (31в) можно опустить, уравнения (31) становятся линейными.

Их можно усреднить по объему, тогда ω<sub>6</sub> и ω<sub>7</sub> — некоторые константы (зависящие от размеров, конфигурации и материала стенок реакционного объема). При этом система простых дифференциальных уравнений (31) описывает изменение лишь средних по объему концентраций.

При больших давлениях (вдали от нижнего предела восиламенения) гибель частиц на стенках слабо влияет на ход реакции в основной части объема, и члены, пропорциональные  $\omega_6$ ,  $\omega_7$  (а также аналогичный член в уравнении для  $\frac{\partial N_{\rm HF}(\omega)}{\partial t}$ ), можно опустить. Тогда уравнения (31) остаются простыми, даже если они нелинейны.

Будем рассматривать начальный период реакции, считая для простоты скорость зарождения цепей W (t) дельтообразной функцией. Тогда решение линейной системы (31) представляет собой сумму экспонент. Оставляя лишь наибольшую из них, запишем

$$N_{\rm HF} = N_0 e^{\cdot t}$$
,

где *s* — наибольший из корней детерминанта системы (31). Выражение для *s* в предположении, что скорости процессов 2 и 3 намного превосходят все остальные, получено в работах <sup>23, 22</sup>.

Из условия s = 0 определяется граница полуострова воспламенения; внутри его s > 0, вне s < 0. Экспоненциальный рост концентрации продуктов или скорости реакции является характерным для всех реакций с разветвленными цепями. Естественно, он имеет место лишь на начальной стадии реакции, когда концентрации реагентов и температура близки к начальным.

Как было показано в предыдущей главе, распределение  $n_v$  в случае экспоненциального роста концентрации и в отсутствие колебательноколебательной релаксации остается постоянным (при больших st) и задается выражением (19'). При заданных  $\tilde{b}$  и  $k_v$  существует минимальное значение  $s_{\min}$ , при котором сохраняется еще инверсия в системе колебательных уровней. Пусть, например,  $k \approx 1$ ,  $k_{v+1} \approx 0$ , а  $\tilde{b}$  задано в виде (14'). Тогда при больших st можно получить из (23)

$$n_1/n_0 \approx s\tau (1 - e^{-h\nu/kT})^{-1} = s\tau.$$

Таким образом, условием существования инверсии в этом случае является

 $s\tau > 1$ .

В реальных ситуациях  $k_i$  и *b* отличаются от использованных здесь и точно не известны, однако качественный вид условия для существования инверсии сохраняется. Зная зависимость *s* и **t** от давления и температуры, в принципе, можно найти область на плоскости *T*, *p*, в которой такое условие выполнено. Очевидно, что она лежит внутри полуострова воспламенения (рис. 4). В конкретных случаях эта область может представлять собой полуостров (рис. 4, *a*), остров (рис. 4, *б*) или отсутствовать совсем <sup>31</sup>.

При экспериментальной реализации смесь готовится первоначально при температуре и давлении, лежащих вне области воспламенения. Затем коротким внешним воздействием (электрическим разрядом, фотолизом и т. д.) она может быть переведена в область воспламенения и, если энергия такого воздействия достаточна, — в область, в которой возможно существование инверсии (см. <sup>20</sup>). Если же эта энергия мала, то инверсия заселенностей на стадии реакции, когда уравнения (31) линейны и  $t \gg 1/s$ , отсутствует. Колебательно-колебательная релаксация при рассмотрении реакции водорода с фтором принципиально не учитывается в рамках линеаризированной системы уравнений (31). Исследование системы с учетом нелинейных членов не проводились.

664

#### химические лазеры

Можно высказать следующие качественные соображения о влиянии такой релаксации на ход реакции. Если процессы (30 г) протекают очень быстро, релаксация приведет к подзаселению уровня v = 4 за счет переходов с третьего уровня. При этом скорость реакции может несколько возрасти. Если же процессы (30 г) медленны, релаксация приведет



к установлению больцмановского распределения  $n_v$ , и скорость реакции, по-видимому, уменьшится.

В случае радикальных цепей, колебательно-колебательная релаксация не влияет на ход реакции, поэтому можно учесть ее в рамках линеаризованной задачи. Такой учет проводился, например, в <sup>20, 34</sup> для двухуровневой модели. Там же произведены оценки возможных к. п. д. лазера на разветвленной цепной реакции.

### Х. ХИМИЧЕСКИЕ ЛАЗЕРЫ НА ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ

К настоящему времени получена генерация на целом ряде двухатомных продуктов реакции: НХ, DX (Х — F, Cl, Br), CO<sup>7-27</sup>. Типичная постановка эксперимента состоит в следующем (рис. 5). Смесь, являющаяся потенциальным источником таких молекул, напускается в реакционную трубку с брюстеровскими окнами или внутренними зеркалами (иногда смесь прокачивается через трубку непрерывно<sup>15, 10, 70, 74-79</sup>). В импульсных лазерах реакция возбуждается либо методом импульсного фотолиза (используется энергия фотовспышки от десятков до тысяч джоулей), либо электрическим разрядом. Длительность фотовспышки составляет десятки микросекунд, генерация наблюдается обычно в течение более короткого времени. Длительность электрического импульса может быть меньше 1 мксек, генерация наблюдается в течение короткого времени (порядка 1 мксек) через несколько микросекунд после разряда.

В непрерывных лазерах используются реакции, протекающие без внешнего инициирования, причем рабочая смесь приготовляется непосредственно перед вирыскиванием в объем резонатора.

Общая излучаемая энергия в тех случаях, когда она измерялась, не превышала 2.10<sup>-2</sup> дж в импульсном режиме. Максимально достиг-

9 УФН, т 100, вып. 4

нутая мощность в непрерывном режиме составляет 11 ет <sup>79</sup>. В большинстве работ производился анализ спектрального состава излучения.

Первый химический лазер был создан Каспером и Пиментелом <sup>7</sup> на молекулах HCl. образующихся в реакции  $H_2 + Cl_2$  при возбуждении ее методом фотолиза. Давление смеси варьировалось в пределах 3— 16 мм рт. ст., отношение парциальных давлений  $P_{Cl_2}: P_{H_2} \approx 1:2$ .

Генерация наблюдалась на ряде переходов, которые первоначально были ошибочно отождествлены с переходами 1—0. Длительность генерации на каждом из переходов составляла менее 10 *мксек*, начало генерации на каждом из последующих переходов приблизительно совпадало с ее максимумом на предыдущем.



Рис. 5.

Образование частичной инверсии заселенностей между уровнями v = 1 и v = 0 представляется непонятным с точки зрения изложенных выше соображений о величинах  $k_v$  в процессах (11') и (11") и, в частности, результатов работы <sup>48</sup>. Впоследствии Корнелл и Пиментел <sup>14</sup> более точно измерили частоту генерируемого излучения и нашли, что оно соответствует переходам *P*-ветви 2—1. Максимум усиления наблюдался на переходе  $P_{2-1}$  (6) при начальной температуре смеси  $T_0 = 300^\circ$  К и  $P_{2-1}$  (8) при  $T_0 = 384^\circ$  К. Это соответствует отношению n (2)/n (1), равному 0,68 и 0,62. Авторы полагают, что распределение n (v) искажалось процессами (12"), так что сходство с результатами <sup>46</sup> может быть случайным. Следует отметить, что такие отношения n (2)/n (1) резко отличаются от измеренных в <sup>48</sup> для реакции (11').

Очень интересна исследованная в <sup>14</sup> зависимость мощности генерации от начальной температуры смеси  $T_0$ . Мощность растет с повышением температуры вплоть до  $T_0 = 530^\circ$  К (при более высоких температурах смесь самовоспламеняется <sup>14</sup>). Авторы объясняют это увеличением скорости реакции.

При использовании смеси  $D_2 + Cl_2$  генерация была получена<sup>11</sup> только при температуре  $T_0 > 400^{\circ}$  К. При более низких температурах скорость реакции, по-видимому, недостаточна для образования инверсии заселенностей.

Эйри <sup>8</sup> наблюдал генерацию на ряде *P*-переходов 1—0, 2—1, 3—2 молекул HCl, образующихся в реакции Cl<sub>2</sub> + HJ. Реакция возбуждалась

666

также методом фотолиза. Б. Мур<sup>9</sup> получил лазерный эффект на той же смеси, возбуждаемой электрическим разрядом. В отличие от фотолиза, в разряде производятся не только атомы хлора, но и атомарный водород и йод. Поэтому в реакции, кроме процессов Cl<sub>2</sub> + HJ, существенную роль играют процессы (11'). Генерация получена на *P*-переходах 3—2 и 2—1, причем раньше она возбуждается на переходах 3—2. Излучение в полосе 1—0 не наблюдалось.

Общая энергия когерентного излучения, полученного при электрическом возбуждении, составляла 2.10<sup>-4</sup> дж, в то время как при фотолизе той же смеси (при большем давлении) достигается <sup>9</sup> энергия 2.10<sup>-2</sup> дж.

Хотя реакция  $Cl_2 + 2HJ \rightarrow 2HCl + J_2$  является экзотермической, она протекает слишком медленно. Для использования в химическом лазере системы Cl - HJ принципиально необходим посторонний источник свободных атомов хлора (фотолиз, разряд), т. е. внешний источник энергии.

В то же время элементарная реакция Cl + HJ чрезвычайно выгодна с точки зрения получения высоких отношений  $\varepsilon_{\rm кол}/\varepsilon_{\rm кин}$  (см. гл. II). Поэтому лазеры на Cl<sub>2</sub> + HJ позволяют получить бо́льшие мощности по сравнению с другими химическими лазерами, в которых для получения генерации используются молекулы HCl. Существенным недостатком этой системы является быстрый обмен колебательной энергией в процессах типа

$$\operatorname{HCl}(v) \perp \operatorname{HJ}(0) \longrightarrow \operatorname{HCl}(v-1) + \operatorname{HJ}.$$
(32)

По данным <sup>32, 33</sup> скорость такого обмена составляет  $(5,1\pm0,4)\times \times 10^3~ce\kappa^{-1}mop^{-1}$ .

Аналогичную систему HBr + Cl<sub>2</sub> исследовал Эйри <sup>25</sup> с применением модуляции добротности. Рабочие давления в <sup>25</sup> составляли:  $p_{\rm HBr} + p_{\rm Cl} \approx \approx 8,3 \ mop, \ p_{\rm HBr} : p_{\rm Cl_2} \approx 1 : 3.44$ . Реакция инициировалась фотолизом, мощность лампы-вспышки порядка 800  $\partial \infty$ .

Без модуляции добротности в <sup>25</sup> были получены импульсы генерации на переходах  $P_1$  длительностью порядка 20 *мксек*. При модуляции добротности длительность генерации определялась скоростью вращения призмы или зеркала и была порядка 1 *мксек*. При этом мощность генерации практически не отличалась от той, которая наблюдалась в данный момент времени в лазере без модуляции добротности, т. е. накопление инверсии в системе происходило в течение времени заведомо меньше 1 *мксек*.

Основным релаксационным процессом в данном случае является HCl (v) + HBr  $(0) \rightarrow$  HCl (v - 1) + HBr (1) +  $\Delta F \approx 300 \ cm^{-1}$ .

В работе <sup>10</sup> при электрическом возбуждении реакции в смесях Cl<sub>2</sub> и NOCl с водородом также наблюдалась генерация на *P*-переходах 1—0 молекул HCl. В смеси H<sub>2</sub> + Cl<sub>2</sub> генерация начиналась на переходах 3—2, затем на 2—1 и, наконец, на 1—0 (от  $P_{1-0}$  (б) до  $P_{1-0}$  (11)). Хотя вследствие каскадных переходов 3—2, 2—1 отношение n (1)/n (0) должно увеличиваться, получение генерации на переходах 1—0 представляется неожиданным. Например, для существования инверсии заселенностей между уровнями v = 1, j = 6 и v = 0, j = 7 ( $P_{1-0}$  (б)) отношение n (1)/n (0) согласно неравенству (7') должно соответствовать температуре  $T_{кол}$ порядка 6000° ( $T \ge 300$ ° K). Получение столь высоких заселенностей n (1) противоречит результатам <sup>46</sup> и находится в соответствии с результатами <sup>48</sup>, если предполагать. что для реакции (10')  $k_0 \ll k_1, \ldots$ 

Татами , соли предположить, что в условиях <sup>10</sup> в разряде достаточно эффективно возбуждались колебания молекул H<sub>2</sub>. Колебательно-возбужденный водород должен легко вступать в реакцию (11"), так как энергия  $hv_{\rm H_2}$  его колебательного кванта превышает энергию активации этой реакции. При этом молекулы HCl могут образовываться в состоянии с v > 0 ( $hv_{\rm H_2} > hv_{\rm HCl} +$ дефект энергии элементарного акта (11")), тем более, что соотношение масс атомов в процессе (11") является выгод ным для получения высоких отношений  $\varepsilon_{\rm кол}/\varepsilon_{\rm кин}$ .

В серии работ <sup>11-13</sup> получена генерация на молекулах HF, DF, которые образуются в возбуждаемых методом фотолиза реакциях в смесях шестифтористого урана с водородом и дейтерийсодержащими веществами:  $H_2$ ,  $D_2$ ,  $CH_4$ ,  $CD_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $CCl_3H$ . Наиболее подробно изучены смеси UF<sub>6</sub> с  $H_2$  и  $D_2$ <sup>11</sup>. В реакции UF<sub>6</sub> +  $H_2$  имеют место следующие процессы <sup>11</sup>:

$$UF_6 + hv \rightarrow UF_5 + F, \tag{33a}$$

$$F + H_2 \rightarrow HF + H + 32 \frac{\kappa \kappa a n}{M O A b} \left( E_{akt} \sim 1.7 \frac{\kappa \kappa a n}{M O A b} \right) , \qquad (336)$$

$$H + UF_6 \longrightarrow HF + UF_5 + \left( \sim 4.6 \frac{\kappa_{Ra,A}}{\varkappa_{0,a,b}} \right) , \qquad (33B')$$

$$UF_5 + UF_5 \longrightarrow UF_4 + UF_6, \qquad (33B'')$$

$$H + UF_5 \rightarrow HF + UF_4. \tag{33r}$$

Авторы работы <sup>11</sup> приводят аргументы в пользу того, что реакции (33в') и (33г) протекают медленно и не влияют существенно на режим работы лазера. Следовательно, основным процессом, в котором образуются возбужденные молекулы HF, является процесс (33б). Заметим, что число этих молекул не больше числа квантов света, затрачиваемых на создание свободных атомов фтора. Поскольку, кроме того, энергия, необходимая для разрыва связи U — F, больше той, которая выделяется в процессе (336), для создания возбужденных молекул HF, в принципе, используется энергия света.

При низких давлениях смеси (несколько мм рт. ст.) генерация наблюдалась на переходах  $P_{2-1}(3) - P_{2-1}(8)$  молекул НF и  $P_{2-1}(3) - P_{2-1}(8)$ ;  $P_{3-2}(4) - P_{3-2}(9)$  у DF. В этом случае распределение по вращательным уровням отличалось от равновесного, поэтому извлечь информацию о заселенностях  $n_{p}$  затруднительно.

При разбавлении смеси нейтральными газами имело место равновесное распределение по вращательным уровням. В случае НF генерация наблюдалась сначала на переходах  $P_{2-1}$  (4), а затем на  $P_{2-1}$  (5), т. е. имела место конкуренция переходов. Аналогичные эффекты наблюдались при использовании молекул DF. Полученные данные позволили авторам оценить относительные заселенности колебательных уровней. По-видимому, к моменту начала генерации n (v) пропорциональны скоростям  $k_v$  процесса (336). Для DF оценено n (3)/n (2)  $\approx$  0,83 – 1,11, для HF n (2)/n (0)  $\geq$  1; эта оценка менее надежна, чем в случае DF <sup>14</sup>. Стимулированное излучение на переходах 1-0 в <sup>11</sup> не наблюдалось,

Стимулированное излучение на переходах 1-0 в <sup>11</sup> не наблюдалось, поэтому невозможно оценить отношение n (1)/n (0) и, следовательно,  $\varepsilon_{\text{кол}}/\varepsilon_{\text{кин}}$  для процесса (336), который согласно результатам <sup>47</sup> может быть достаточно эффективным в смысле получения колебательно-возбужденных молекул.

Следует отметить, что уровни молекул HF, DF с  $v \neq 0$  могут сильно обедняться вследствие процессов типа (4") (в системе DF — D<sub>2</sub> дефект энергии в этом процессе также достаточно мал). Влияние таких процессов в<sup>11</sup> не оценивалось. Возможно, что реальные значения  $k_{v+1}/k_v$  в (336) значительно больше, чем измеренные в<sup>11</sup> отношения n (v + 1)/n (v).

Дейч<sup>15</sup> наблюдал генерацию на молекулах HF, DF при возбуждении электрическим разрядом реакции в смесях водорода и дейтерия с фреонами  $CF_4$ ,  $CBrF_3$ ,  $CCl_2F_2$ , а также на молекулах HCl, DCl, HBr, DBr при использовании смесей  $H_2$  или  $D_2$  с  $Cl_2$  и  $Br_2$ .

В случае НF индуцированное излучение имело место на переходах  $P_{1-0}(6) - P_{1-0}(15)$ ,  $P_{2-1}(2) - P_{2-1}(15)$ ,  $P_{3-2}(2) - P_{3-2}(8)$ , при использовании DF — на  $P_{1-0}(12) - P_{1-0}(16)$ ,  $P_{2-1}(3) - P_{2-1}(17)$ ,  $P_{3-2}(3) - P_{3-2}(4)$ ,  $P_{4-3}(5) - P_{4-3}(7)$ . Представляется очевидным, что отношение n(1)/n(0) в обоих случаях значительно меньше, чем n(2)/n(1) и n(3)/n(2). Однако данных, приведенных в <sup>15</sup>, недостаточно для численной оценки этих отношений.

По-видимому, основным процессом. ответственным за образование возбужденных молекул, здесь также является процесс (336). Как и в реакции  $H_2 + Cl_2$ , возбуждаемой электрическим разрядом<sup>9</sup>, на скорость этого процесса и на распределение его продуктов может оказывать существенное влияние колебательное возбуждение молекул водорода.

При использовании в качестве источников фтора фреонов или шестифтористого урана принципиально необходима затрата большой энергии (электрической или световой) для возбуждения реакции. Такие реакции представляют большой интерес с точки зрения изучения элементарных химических процессов, но источниками энергии не являются.

В работе <sup>16</sup> для получения возбужденных молекул HF использовалась экзотермическая цепная реакция  $F_2O + H_2$ , возбуждаемая импульсным фотолизом. Хотя полученная при этом энергия индуцированного излучения мала (менее  $10^{-5} \ \partial \mathscr{R}$ ), реакции такого типа, по-видимому, достаточно перспективны. Недостаток конкретной реакции  $F_2O + H_2$  состоит в образовании большого количества воды, эффективно дезактивирующей колебания большинства молекул, в том числе, вероятно, и фтористого водорода. Кроме того, в <sup>16</sup> использовалась неразбавленная смесь, поэтому теплоемкость ее была относительно малой и кинетические стенени свободы быстро разогревались. Возможно, что при использовании энергоемких разбавителей типа  $SF_6$  и др. к. п. д. системы будет значительно выше.

Те же авторы наблюдали генерацию на P-переходах HF при возбуждении реакции  $F_2O + H_2$  ударной волной <sup>26</sup>.

Как уже указывалось, наиболее перспективными для создания химических лазеров являются цепные реакции с разветвленными цепями. Одна из таких реакций, реакция фтора с водородом, была использована 20 для создания химического лазера на HF. В условиях эксперимента давление и температура смеси выбирались вблизи нижнего предела воспламенения (см. рис. 4). С помощью слабого электрического разряда, энергия которого составляла порядка 1% энергии, выделяющейся в реакции, температура и давление смеси повышались на величину, достаточную для того, чтобы координаты точки р, Т попали внутрь полуострова воспламенения (см. рис. 4) (в принципе смещение точки р, Т в область воспламенения может быть осуществлено изменением давления либо температуры смеси без использования электрического или фотоподжига). Генерация наблюдалась на ряде частот в диапазоне 3600-4200 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует о наличии в продуктах реакции полной колебательной инверсии. С использованием этой реакции достигнуто максимальное к настоящему времени отношение энергии когерентного излучения к энергии поджигающего импульса, порядка 2-10%, и наибольший для импульсных химических лазеров к. п. д. использования химической энергии — 0,2%<sup>20</sup>.

Следует отметить, что в <sup>20</sup> реакция происходила неравномерно, по сечению реакционной трубки, и для генерации использовалась, по-видимому, относительно малая часть объема вблизи оси трубки. По-видимому, при использовании смесей, параметры *p* и *T* которых лежат выше второго предела воспламенения, возможно осуществление более однородной по объему реакции и получение больших мощностей и к. п. д. лазера.

Интересно также, что в <sup>20</sup> наблюдалась генерация на  $P_{1-0}$ -переходах HF, хотя мощность ее была относительно малой.

В работе <sup>22</sup> был подробно исследован спектр генерации лазера на  $H_2 \rightarrow F_2$ . Согласно результатам <sup>22</sup> наибольшее число переходов приходится на полосы 2—1 и 5—4; переходы 1—0 в <sup>22</sup>, а также в <sup>24</sup> отсутствовали.

Большому числу переходов 5—4 может способствовать обеднение уровня v = 4 за счет процесса HF (4) + F<sub>2</sub>  $\rightarrow$  HF (0) + F + F, вероятность которого, по-видимому, выше по сравнению с аналогичными процессами, в которых участвуют молекулы с v > 4.

Высокая интенсивность переходов 2—1 может быть следствием высокой заселенности уровня 2 в продуктах как реакции  $H + F_2 \rightarrow HF - F$ , так и реакции  $F + H_2 \rightarrow HF + H$ . Кроме того, уровень v = 1, возможно, обедняется с большой скоростью за счет столкновений с водородом. Последнее предположение в некоторой степени противоречит результатам работы <sup>20</sup>, в которой генерация на переходах 1—0 наблюдалась. В. Л. Тальрозе высказал предположение, что отсутствие генерации на переходах 1—0 может объясняться присутствием в смеси еще до начала реакции некоторого количества молекул HF (0). Это предположение представляется достаточно убедительным, поскольку приготовление чистой смеси является трудной задачей.

Ряд интересных результатов при изучении генерации на молекулах HF. возникающих в реакциях  $H_2 - F_2$ ,  $H_2 - UF_6$ ,  $H_2 + M_0F_6$ , получен Долговым-Савельевым с сотрудниками <sup>24</sup>.

Существенным недостатком всех обсуждавшихся выше реакций является отсутствие механизма избирательности, который приводил бы к преимущественному образованию молекул в одном из верхних колебательных состояний. Такой механизм имеет место. по данным работы <sup>18</sup>, в реакции окисления CS<sub>2</sub> - O<sub>2</sub>. Одним из ее продуктов являются колебательновозбужденные молекулы окиси углерода. Поллак<sup>17</sup> получил генерацию на ряде Р-переходов окиси углерода при возбуждении реакции методом фотолиза. В работе <sup>18</sup> проведено более подробное изучение лазера на основе этой реакции. Для ее инициирования также применялся метод фотолиза. Генерация наблюдалась на целом ряде переходов  $v \to v - 1$  *P*-ветви (v от 1 до 16) и на R-ветви (v от 9 до 15). Таким образом, в системе молекул СО имела место полная инверсия заселенностей между уровнями v и v-1 в диапазоне  $9 \leqslant v \leqslant 15$  (заметим, что хотя ни в одном другом химическом лазере генерация на R-переходах не возбуждалась, это не означает, что полной инверсии в них не существовало; причиной отсутствия такой генерации могла быть конкуренция цереходов; в <sup>18</sup> индуцированное излучение на переходах *R*-ветви наблюдалось только при использовании селективного резонатора, когда конкуренция OTCVTствовала).

Как обнаружено в <sup>18</sup>, генерация всегда начинается ранее всего на колебательных переходах 13—12. Предложено следующее объяснение этого эффекта. В реакции имеют место элементарные процессы

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2 + 124 \ \ \kappa \kappa \alpha n/monb,$$
 (34a)

$$SO + O \rightarrow SO_2 + 123$$
 ккал/моль (346)

(по-видимому, второй из них обладает гораздо большей вероятностью, чем первый). Авторы <sup>18</sup> полагают, что в результате этих процессов образуются электронно-возбужденные молекулы SO<sub>2</sub>, которые передают энергию возбуждения молекулам CO, переводя их из основного состояния в состояние с v = 13. Это предположение подтверждается тем, что в работе наблюдалось интенсивное свечение реакции с максимумом в районе  $\lambda = 3640$  Å, что соответствует энергии возбуждения 78 ккал/моль, очень близкой к энергии колебательного уровня CO с v = 13. Такое свечение наблюдалось также Кондратьевым <sup>44</sup>, отметившим его резко неравновесный характер.

Генерация на колебательных переходах  $v \rightarrow v - 1$  при v = 11 - 10 начинается раньше, чем при v = 12 или v < 9. Авторы объясняют это тем, что в элементарной реакции

$$O - CS_2 \rightarrow CO + S_2 + 70$$
 ккал/моль (34в)

скорость образования молекул с u = 10-11 больше, чем в других состояниях (энергия уровня v = 11 равна 67,1 ккал/моль). Вместе с тем строгая избирательность в этом случае не имеет места. Следует отметить. что в соответствии с изложенным в гл. II процесс (26в) может быть эффективным с точки зрения получения колебательно-возбужденных молекул. Хенкок и Смит <sup>57</sup> предполагают, что основными процессами, ответ-

Хенкок и Смит <sup>57</sup> предполагают, что основными процессами, ответственными за получение сильно возбужденных молекул СО в данной реакции, являются

$$S + O_2 \rightarrow SO + O,$$
 (34r)

$$O + CS \rightarrow CO + S.$$
 (34g)

Энергия последнего точно не известна, но по оценкам этих авторов близка к 75 *ккал/моль* и достаточна для получения возбужденных молекул CO (v = 13). Качественное обсуждение потенциальной поверхности, по которой происходит эта реакция, показывает <sup>57</sup>, что последняя может быть очень эффективной с точки зрения получения сильно возбужденных (колебательно) молекул CO.

Арнольд и Кимбелл <sup>70</sup> получили генерацию на ряде переходов *P*-ветви молекул СО при возбуждении реакции в смеси  $CS_2 + O_2$  электрическим разрядом в прокачиваемой системе. Авторы обсуждают ряд механизмов образования возбужденных молекул СО и приходят к выводу, что ответственным за него является элементарная реакция  $CS + O_2 \rightarrow CO + SO$ .

Реакция генерации  $CS_2 + O_2$  вообще очень сложна и недостаточно изучена. Поэтому трудно оценить ее перспективность с точки зрения применения в химических лазерах. Ее существенным недостатком является сравнительно малая скорость. По данным Кондратьева <sup>43</sup>, энергия активации элементарного процесса, лимитирующего эту скорость, составляет 15,5 ккал/моль.

Использование частичной инверсии в системе молекул СО не может обеспечить высокий коэффициент преобразования энергии. Из-за большого момента инерции этих молекул такая инверсия становится малой, когда n (v + 1)/n (v) еще близко к единице. Поэтому химический лазер на СО может эффективно работать лишь в отсутствие сильного влияния релаксационных процессов типа (12"), т. е. при малых парциальных давлениях окиси углерода.

В то же время реакция протекает при относительно низких температурах. В <sup>44</sup> наблюдалось горение сероуглерода при  $T = 300^{\circ}$  С без принудительного возбуждения. Поэтому свободная энергия продуктов реакции может быть очень большой ( $T_{\rm кол} \gg T$ ). Известно также, что эта реакция является цепной разветвленной. По-видимому, это ее свойство еще не использовано в полной мере.

В последнее время были предприняты успешные попытки получить непрерывную генерацию на реакциях F + HCl  $\rightarrow$  HF + Cl <sup>78</sup> и H<sub>2</sub> + F  $\rightarrow$  HF + H <sup>74</sup>.

В работе Эйри и др. <sup>78</sup> получена квазинепрерывная генерация (длительность импульса порядка 1 мсек) с выходной мощностью порядка З ет/см<sup>2</sup>. Атомарный F получался <sup>78</sup> при термической диссоциации в ударной волне ( $T \approx 1200^{\circ}$  K). Сверхзвуковые потоки частично диссоциированного фтора и HCl вытягивались в объем, где происходило их переметивание и реакция F + HCl = HF + Cl. Длительность генерации определялась временем, в течение которого поддерживалась высокая температура во фторе в области сопла и значительно превосходила время колебательноколебательной релаксации. Поэтому генерация импульсов такой длительностью может считаться непрерывной.

Длительная непрерывная генерация (порядка 30 сек) была осуществлена в работе<sup>74</sup> при использовании сверхзвуковых потоков атомов фтора, входящих в атмосферу водорода. Атомы фтора получались путем диссоциации SF<sub>6</sub> в нагретом дугой до 2000° К смеси SF<sub>6</sub> + N<sub>2</sub>. Концентрация атомов фтора составляла 4%. Нагретая и частично диссоциированная смесь через двумерное сопло с размерами  $3/8 \times 7$  кв. дюймов поступала в рабочее пространство. Оптический резонатор располагался поперек газового потока на расстоянии 3—5 дюймов от выхода сопла.

Выходная мощность достигала 1 ет. Контрольные эксперименты показали, что ответственными за возникновение инверсии являются именнохимические процессы<sup>74</sup>.

В <sup>81</sup> сообщается о получении непрерывной генерации в аналогичной системе мощностью 500 вт.

### XI. О ХИМИЧЕСКИХ ЛАЗЕРАХ НА МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ

Использование в химических лазерах многоатомных молекул может обеспечить существенные преимущества по сравнению с двухатомными. Имеется целый ряд таких молекул, обладающих несколькими временами релаксации <sup>43, 58</sup>. В них может быть получена инверсия заселенностей между колебательными уровнями разных степеней свободы в послереакционный период, даже если непосредственно в результате реакции инверсия не возникает. Пусть в результате химической реакции образуются многоатомные молекулы, у которых достаточно сильно возбужден тип колебаний с максимальным временем жизни. В процессе реакции либо в течение короткого времени после ее завершения устанавливается больцмановское распределение внутри каждого типа колебаний. Температуры разных колебательных степеней свободы могут оставаться различными в течение длительного времени, так как степени свободы с меньшим временем жизни охлаждаются быстрее. При этом вообще возможно возникновение инверсии заселенностей между уровнями разных степеней свободы, если их температуры различаются достаточно сильно, например если выполнено неравенство (б). Ситуация здесь аналогична той, которая имеет место в лазере на CO<sub>2</sub> <sup>59, 60</sup>. К. п. д. такой системы может быть достаточно высоким.

Следует отметить, что в этом случае существует возможность управлять в некоторых пределах скоростью релаксации различных систем колебательных уровней, добиваясь оптимального соотношения между ними.

Наиболее заманчиво было бы использовать реакции с образованием возбужденных молекул CO<sub>2</sub>, система уровней которых очень удобна для создания инверсии заселенностей. К сожалению, из-за квантового запрета реакция окисления СО протекает при разумных температурах очень медленно. Обычно СО окисляется лишь в присутствии радикалов ОН по механизму СО + ОН  $\Rightarrow$  CO<sub>2</sub> + H + 22 ккал/моль. При этом энергия переходящая в колебания CO<sub>2</sub>, во всяком случае, не превышает одной трети от общего энергетического выхода реакции CO +  $1/_2O_2 = CO_2 + 65,4$  ккал/моль. Присутствие воды в смеси приводит к чрезвычайно быстрой дезактивации колебаний, так что получение инверсии сильно затруднено <sup>61</sup>. По-видимому, этим объясняются неудачные попытки получения инверсии заселенностей в CO<sub>2</sub> в реакции горения углеводородов в кислороде <sup>62-65</sup>.

Нами совместно с М. И. Пименовым и Б. В. Страховым была предпринята попытка получения инверсии заселенностей в CO<sub>2</sub>, образующихся в реакции окисления CO + O<sub>3</sub>. При давлениях порядка нескольких *тор* окисление происходило достаточно эффективно лишь в присутствии водорода (и, следовательно, OH). Инверсия заселенностей обнаружена не была. Однако эти результаты не являются окончательными.

Другие окислители для получения инверсии заселенностей молекул CO<sub>2</sub>, образующихся в реакции, по-видимому, не использовались.

Вообще для получения инверсии заселенностей в многоатомных продуктах реакции необходимо выполнение ряда условий: 1) достаточнобольшая скорость реакции по сравнению со скоростью перехода колебательной энергии в другие степени свободы; 2) наличие у продуктов реакции системы уровней, удобной для создания инверсии заселенностей (здесь справедливы те же требования, что и в других молекулярных лазерах <sup>58, 59, 60</sup>); 3) получение продуктов реакции, у которых достаточно сильно возбужден выделенный тип колебаний с максимальным временем жизни.

Удовлетворить перечисленным требованиям одновременно достаточнотрудно. К тому же мало известно, как распределяется энергия по различным степеням свободы в многоатомных молекулах. Представляется возможным скомбинировать достоинства двухатомных и многоатомных молекул — получив в химической реакции сильно возбужденные двухатомные молекулы с большим временем колебательной релаксации, использовать их для резонансной передачи колебательной энергии в выделенный тип колебаний многоатомных молекул с системой уровней, удобной для создания инверсии заселенностей <sup>29, 58</sup>. Такой метод обладает следующими преимуществами.

Поскольку двухатомная молекула имеет лишь одну колебательную степень свободы, значительная часть энергии реакции может выделяться в виде колебаний одного типа. Далее энергия передается в выделенный тип колебаний многоатомных молекул, плотность которых может быть достаточно малой, поэтому свободная энергия системы при такой передаче уменьшается незначительно. Выделенные таким образом колебания многоатомной молекулы могут быть возбуждены значительно сильнее, чем колебания других типов.

Очень важно, что в данном случае вид функции распределения продуктов реакции по колебательным уровням не играет существенной роли. Необходимо лишь, чтобы значительная часть энергии выделялась в виде колебательной. Это обстоятельство существенно расширяет класс реакций, которые могут быть использованы для создания химических лазеров.

Требования на скорость реакции также сильно смягчаются, так как время жизни многих двухатомных молекул достаточно велико, а дезактивация колебаний многоатомных молекул, хотя и протекает эффективно, не может привести к быстрой потере колебательной энергии всей системы, если концентрация последних мала. Следует отметить, что максимальным временем релаксации обладают симметричные молекулы, непосредственное использование которых для получения генерации невозможно.

Недостатком метода является необходимость подбора молекул, между которыми достаточно эффективно осуществляется обмен колебательной энергией. Как будет видно ниже, в некоторых случаях эта задача уже решена. Кроме того, в такой системе трудно получить высокий коэффициент усиления, так как излучательные переходы между колебательными уровнями разных степеней свободы обладают малой вероятностью, а концентрация рабочих молекул должна быть по возможности низкой.

Большим временем колебательной релаксации обладают молекулы N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, HCl<sub>5</sub>, HF, DCl, DF и т. д.

Особый интерес представляет молекула азота, успешно используемая в электрических лазерах на  $CO_2$ . Басовым с сотрудниками (см. <sup>66, 67</sup>) показана возможность получения инверсии заселенностей в молекулах  $CO_2$  при истечении смеси  $N_2 + CO_2$  в пустоту и определены ее численные характеристики в различных условиях.

В <sup>58</sup> проведен численный расчет вероятностей передачи колебательной энергии при столкновении между N<sub>2</sub> и рядом трехатомных молекул, определены условия, при которых такая передача может привести к созданию инверсии заселенностей.

Класс реакций, являющихся источником молекул N<sub>2</sub>, достаточно широк. Однако данные о распределении энергии по различным степеням свободы продуктов этих реакций немногочисленны. Поэтому вопрос о перспективности конкретных реакций должен исследоваться специально.

В работах <sup>28, 29</sup> измерялась колебательная температура молекул, возбуждаемых в столкновениях с продуктами разложения азотистоводородной кислоты  $HN_3$  — молекулами азота и водорода. Реакция проводилась при парциальных давлениях  $HN_3$  2—5 мм рт. ст. и инициировалась электрическим разрядом, энергия которого составляла порядка 1% энергии, выделяющейся в реакции.

В случае исходной смеси  $3HN_3 + 1CO_2 + 8Ar$  температура антисимметричных колебаний  $CO_2$  достигала 11 000°, колебания других типов «нагревались» не более чем до 3000°, так что заведомо имела место инверсия заселенностей между уровнями

 $v_1+1, v_2, v_3$  или  $v_1, v_2+2, v_3$  и  $v_1, v_2, v_3+1$ .

В комбинации с окисью углерода СО, по-видимому, можно использовать в качестве акцепторов колебательной энергии те же многоатомные молекулы, что и с азотом, причем наилучшее совпадение уровней имеется не с  $CO_2$ , а с  $N_2O$ , COS, HCN,  $C_2N_2$ . К сожалению, большинство веществ потенциальных источников возбужденных молекул СО содержит водород и, следовательно, дает в результате реакции воду, быстро дезактивирующую колебания практически всех молекул. Возможно, что перспективной в этом смысле окажется реакция окисления  $CS_2$ , одним из продуктов которой, наряду с СО, может быть сероокись углерода СОS. В присутствии воды в этой реакции могут быть получены также значительные количества  $CO_2$ . При этом не исключено, что эффективной окажется передача энергии электронного возбуждения  $SO_2$  молекулам СОS или  $CO_2$ . Такая ситуация была бы оптимальной с точки эрения эффективного использования этой энергии.

В остальных случаях критерием выбора молекул акцепторов колебательной энергии также может служить близость колебательных частот двухатомной и многоатомной молекул.

Колебательная частота DCl (2090 см<sup>-1</sup>) близка к частотам COS (2050 см<sup>-1</sup>), HCN (2089 см<sup>-1</sup>). Следует, однако, отметить, что проведение

674

реакции, имеющей продуктом DCl и не затрагивающей примеси, может быть сопряжено с большими трудностями. Это же замечание относится к молекулам HF, DF, HCl.

Собственные частоты последних двух ( $\sim 2900 \ cm^{-1}$  и 2888  $cm^{-1}$ ) близки к частотам многих водородсодержащих молекул, например к частоте 2874  $cm^{-1}$  формальдегида и 2914  $cm^{-1}$  метана. Системы уровней H<sub>2</sub>CO и CH<sub>4</sub> таковы, что можно ожидать наличия у них нескольких времен релаксации, причем максимальным должны обладать колебания с указанными частотами. Принято считать, что колебательная релаксация водородсодержащих молекул протекает очень быстро. Тем не менее экспериментальные данные по этому вопросу обычно относятся лишь к колебаниям с наименьшими частотами. Поэтому сделать вывод о возможности получения инверсии заселенностей в системах типа HCl — H<sub>2</sub>CO и т. д. а priori затруднительно.

С точки зрения получения достаточно высокого коэффициента усиления молекулы H<sub>2</sub>CO, CH<sub>4</sub> являются, по-видимому, удовлетворительными. Хотя они обладают большим числом степеней свободы, их собственные частоты и расстояния между уровнями вращательной структуры относительно велики. так что статистические суммы Z<sub>кол</sub> и Z<sub>вр</sub> могут быть не слишком большими. Кроме того, колебания таких молекул сильно ангармоничны. поэтому вероятность запрещенных в гармоническом приближении переходов не должна быть очень малой.

Молекул с колебательными частотами. близкими к частотам  $H_2$ , HF. не существует. Наиболее близко к колебательному уровню 3960 см<sup>-1</sup> расположен уровень 3756 см<sup>-1</sup>  $H_2O$ , однако использование воды, по-видимому, невозможно из-за быстрой релаксации. хотя с точки зрения химической совместимости такая система удовлетворительна.

Может оказаться достаточно эффективной также передача колебательной энергии в элементарных процессах, в которых один колебательный квант двухатомной молекулы с высокой собственной частотой превращается в два колебательных кванта многоатомной молекулы, например

$$HF(4) + HCN(000) \rightarrow HF(0) + HCN(011) \sim 45 \text{ cm}^{-1}$$
, (35a)

$$HCl(1) + N_2O(000) \rightleftharpoons HCl(0) + N_2O(011) - 90 \ cm^{-1}$$
, (356)

$$HCl(1) + CO_2(000) \rightleftharpoons HCl(0) + CO_2(011) - 108 \ cm^{-1}$$
 (35b)

и т. д. Авторы <sup>32, 33</sup> измерили скорость колебательного обмена в системе HCl + CO<sub>2</sub>. Полагая, что основным процессом, обеспечивающим такой обмен, является

$$HCl(1) + CO_2(000) \rightarrow HCl(0) + CO_2(001) - \Delta E \approx 537 \ cm^{-1}$$
, (35r)

они получили для его скорости значение  $(p\tau)^{-1} = (9,4 \pm 0,8) \cdot 10^4 \, ce\kappa^{-1} mop^{-1}$ . Скорость обратного процесса, как и следовало ожидать, в ехр ( $\Delta E/kT$ ) раз меньше. Постановка эксперимента в <sup>32, 33</sup> не исключает возможности того, что измеренные скорости относятся к процессам (35в). (В этом случае скорости прямого и обратного процессов связаны в точности тем же больцмановским множителем. если колебательная температура деформационного типа колебаний равна кинетической.)

Столь высокие скорости передачи колебательной энергии от HCl к CO<sub>2</sub> позволили авторам <sup>32, 33</sup> создать лазер на CO<sub>2</sub>, в котором источником энергии накачки являлись молекулы HCl, получаемые в реакции HJ + Cl<sub>2</sub>. Реакция инициировалась фотолизом.

По сравнению с лазером на HCl, работающим на той же смеси без добавления CO<sub>2</sub>, в лазере на CO<sub>2</sub> получена длительность и энергия генерации в несколько раз выше. (По мере добавлении CO<sub>2</sub> мощность генерации на HCl убывала и затем генерация срывалась; несколько раньше этого срыва появлялась генерация на CO<sub>2</sub> и росла до некоторого цредела.)

Подобным образом Гросс с соавторами <sup>19</sup> получил генерацию на  $\lambda = 10,6$  мкм на молекулах CO<sub>2</sub>, используя передачу колебательной энергии от DF к CO<sub>2</sub>. Молекулы получались в реакции D<sub>2</sub> + F<sub>2</sub>O, инициируемой фотолизом. Как и в <sup>32</sup>, в отсутствие CO<sub>2</sub> в смеси наблюдалась генерация на DF. По мере добавления углекислоты мощность генерации уменьшалась. При отношении парциальных давлений F<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> 1:1:1 генерация имела место только в области  $\lambda = 10,6$  мкм даже при использовании селективных резонаторов, исключающем возможность конкуренции. Мощность генерации уменьшалась по сравнению с чистой смесью F<sub>2</sub>O + D<sub>2</sub>, но за счет увеличения длительности общая генерируемая энергия увеличивалась более чем вдвое.

По-видимому, основным процессом, в котором возбуждаются антисимметричные колебания СО<sub>2</sub>, здесь является

$$DF(1) + CO_2(000) \rightleftharpoons DF(0) + CO_2(011) - \Delta E.$$
(34*a*)

В последнее время получена также генерация  $^{28-31}$  на  $\lambda = 10,6$  мкм на молекулах, возбуждаемых за счет колебательного обмена в системе  $CO_2 - N_2$ . Колебательно-возбужденный азот получался в этих работах в реакции разложения азотистоводородной кислоты  $HN_3 \rightarrow {}^1/_2H_2 + + {}^3/_2 N_2 + 71$  ккал/моль.

Таблица II

Реакция	Давле- ние, тор	Выход- ная мощ- ность, ет				
1) $Cl + HJ \rightarrow HCl + J$ 2) $F + D_2 \rightarrow DF + D$ 3) $D + F_2 \rightarrow DF + F$ 4) $F + DJ \rightarrow DF + J$ 5) $F + H_2 \rightarrow HF + H$ 6) $H + F_2 \rightarrow HF + F$	He 3,15 He 3,15 He 21,8 He 2,91 He 8,84 He 11,2	$\begin{array}{c} {\rm CO}_2 \ 0,88\\ {\rm CO}_2 \ 0,60\\ {\rm CO}_2 \ 2,10\\ {\rm CO}_2 \ 0,68\\ {\rm CO}_2 \ 1,27\\ {\rm CO}_2 \ 1,79\end{array}$	$ \begin{array}{c} HJ & 0, 10 \\ D_2 & 0, 25 \\ F_2 & 0, 70 \\ DJ & 0, 046 \\ H_2 & 0, 20 \\ F_2 & 0, 26 \\ \end{array} $	$\begin{array}{c} Cl_2 \ 0,099\\ F_2 \ 0,16\\ D_2 \ 0,73\\ F_2 \ 0,064\\ F_2 \ 0,28\\ H_2 \ 0,16\end{array}$	11,1 12,3 50 9,6 23 26	$0,020 \\ 0,74 \\ 2,9 \\ 0,084 \\ 0,079 \\ 0,050$

Кулом с сотрудниками выполнена серия работ <sup>75-77, 79</sup> по созданию непрерывных химических лазеров на молекулах  $CO_2$ , возбуждаемых за счет обмена колебательной энергией с продуктами ряда реакций, указанных в табл. II. Свободные атомы хлора, фтора, дейтерия или водорода получались в высокочастотном разряде в смеси гелия с соответствующим газом (рис. 6). Частично диссоциированная смесь поступала в реакционную тефлоновую трубку диаметром 9 мм, куда через специальный инжектор, обеспечивающий быстрое перемешивание, одновременно впрыскивалась смесь  $CO_2$  с вторым компонентом реакции (H<sub>2</sub>, HJ, D<sub>2</sub>, DJ, F<sub>2</sub>).

Скорость потока в тефлоновой трубке составляла около 400 м/сек. Перемешивание и реакция происходили за время 100—200 мксек. Прореагировавшая смесь истекала в пирексовую трубку диаметром 2,54 см и длиной 60 см. Авторы <sup>76</sup> считают, что основной вклад в усиление дает область внутри тефлоновой трубки. В табл. II приведены парциальные скорости прокачки газов, давление на входе тефлоновой трубки (на выходе ее давление составляло 65% входного, в пирексовой трубке — 9%) и мощность генерации в оптимальных режимах. Необходимо отметить, что реакции 2) и 3), а также 5) и 6) не являются независимыми, а составляют ветви единой цепной реакции, поскольку первичная смесь диссоциирована лишь частично. Таким образом, здесь комбинируются достоинства разветвленной цепной реакции с использованием резонансного обмена колебательной энергией между двухатомными и многоатомными молекулами.



#### Рис. 6.

В работе <sup>77</sup> сообщается о создании «чисто химического» лазера без внешнего источника энергии, инициирующего реакцию. Использовалась система, аналогичная описанной выше, но источником атомарного фтора служила реакция NO +  $F_2 = \text{NOF} + F$ , протекающая в боковой трубке. Совсем недавно <sup>79</sup> Кулом и сотр. получена непрерывная генерация с  $\lambda = 10.6 \text{ мкм}$  с рекордным к настоящему времени коэффициентом преобразования химической энергии в энергию когерентного излучения, равным 4%, и выходной мощностью 11 *ет.* При этом была использована разветвленная цепная реакция, протекающая в системе с прокачкой без внешнего инициирования. Кул считает возможным повысить к. п. д. лазера до 15% за счет использования поперечного резонатора.

#### хи. заключение

Проблема непосредственного преобразования химической энергии в когерентное излучение чрезвычайно важна и актуальна для решения многих научных и народнохозяйственных задач. Создано уже около двадцати типов химических лазеров, причем наиболее детально изучены в настоящее время системы, в которых используются колебательно-вращательные переходы в двухатомных продуктах реакций. Вместе с тем, как показано выше, получение высокой эффективности в таких системах встречает значительные трудности. По-видимому, более перспективными являются лазеры, использующие полную колебательную инверсию в многоатомных молекулах, первые образцы которых уже созданы.

Дальнейший прогресс в этой области связан с поиском новых быстро протекающих реакций, прежде всего реакций с разветвленными цепями, являющихся источником возбужденных молекул. Желательно также отыскание возможностей работы при высоких давлениях (порядка атмосферного).

Необходимо отметить, что работы над созданием химических лазеров стимулируют и обогащают разделы физической химии и химической физики, связанные с изучением элементарных химических процессов, механизма и кинетики реакций.

Московский государственный университет

им. М. В. Ломоносова

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1. J. C. Polanyi, J. Chem. Phys. 34, 347 (1961).

- 2. А. Н. Ораевский, ЖЭТФ 45, 177 (1963); 55, 1423 (1968). 3. R. A. Young, J. Chem. Phys. 40, 1843 (1964). 4. В. Л. Тальрозе, Кинетика и катализ 5 (1), 11 (1964); Химия высоких энергий, М., «Наука», 1965. 5. К. Е. Shyller, F. Carrington, J. C. Light, Appl. Opt., Suppl. 2. Che-
- mical Lasers, 1965, стр. 1.
- 6. J. C. Polanyi, ibid., crp. 109.
  7. J. Y. Y. Kasper, G. C. Pimentel, Phys. Rev. Lett., 14 352 (1965).
  8. J. R. Airey, IEEE J. Quantum Electron. QE-3, 208 (May 1967).
- 9. C. Bradly Moore, IEEE 4, 52 (1968).
- A. Henty, F. Bourcin, J. Arditi, R. Charnean, M. J. Menard, Compt. rend., ser. B, 267, 616 (1968).
   K. L. Kompa, G. C. Pimentel, I. Chem. Phys. 47, 857 (1967); K. L. Kom-

- К. L. Котра, G. С. Рітепtel, I. Chem. Phys. 47, 857 (1967); К. L. Котра, J. H. Parker, G. C. Рітепtel, J. Chem. Phys. 49, 4257 (1968).
   J. H. Parker, G. C. Рітепtel, J. Chem. Phys. 48, 5273 (1968).
   M. J. Berry, G. C. Рітепtel, J. Chem. Phys. 49, 5190 (1968).
   P. H. Cornell, G. C. Pimentel, J. Chem. Phys. 49, 5190 (1968).
   T. F. Deutsch, Appl. Phys. Lett. 10, 234 (1967).
   R. W. Gross, N. Cohen, T. A. Jacobs, J. Chem. Phys. 48, 3821 (1968).
   D. W. Gregg, S. J. Thomas, J. Appl. Phys. 39, 4399 (1968).
   R. W. Gross et al., J. Chem. Phys. 50, 1889 (1969).
   O. M. Батовский, Г. К. Васильев, Е. Ф. Макаров, В. Л. Тальрозе, Письма ЖЭТФ 9, 341 (1969); О. М. Батовский, Г. К. Васильев, В. Л. Тальев, В. Л. Тальозе, Тезисы покладов на Междунаролном симпозиуме по химиче-В. Л. Тальрозе, Тезисы докладов на Международном симпозиуме по химиче-
- В. Л. Тальрозе, Тезисы докладов на Международном симпозиуме по химическим квантовым генераторам (2-4 сентября 1968 г., Москва), стр. 3.
  21. Н. Г. Басов, В. В. Громов, Е. Л. Кошелев, Е. П. Маркин, А. Н. Ораевский, Письма ЖЭТФ 9, 250 (1969).
  22. Н. Г. Басов, Л. В. Кульков, Е. П. Маркин, А. И. Никитин, А. Н. Ораевский, Письма ЖЭТФ 9, 613 (1969); Тезисы докладов на Международном симпозиуме по химическим квантовым генераторам (2-4 сентября 1969 г., Москва), стр. 4.
  23. Н. Г. Басов, Е. П. Маркин, А. И. Никитин, А. Н. Ораевский. Цементовым генераторам (Сон-Лицс.)
- Доклад на II конференции по химическим и молекулярным лазерам (Сан-Луис, май 1969 г.).
- 24. Г. Г. Долгов-Савельев, В. А. Поляков, Г. М. Чумак, Письма ЖЭТФ 10, 42 (1969); Тезисы докладов на Международном симпозиуме по химиче-
- ским квантовым генераторам (2-4 сентября 1969 г., Москва), стр. 6. 25. Дж. Р. Э й р и, Тезисы докладов на Международном симпозиуме по химическим квантовым генераторам (2-4 сентября 1969 г., Москва), стр. 14.

- 26. В. Ф. Гросс (частное сообщение).
  26. П. Дженсел, И. Уаннер, К. Л. Компа, ibid., стр. 8.
  28. М. С. Джиджоев, В. Н. Марков, М. И. Пименов, В. Т. Платоненко, Ю. В. Филиппов, Р. В. Хохлов, ibid., стр. 11.

- ненко, ю. в. Филиппов, г. в. хохлов, пый., стр. п.
  29. М. С. Джиджоев, М. И. Пименов. В. Т. Платоненко, Ю. В. Филиппов, Р. В. Хохлов, ЖЭТФ 57, 441 (1969).
  50. Н. Г. Басов, В. Г. Громов, Е. Н. Кошелев, Е. П. Маркин, А. Н. Ораевский, Письма ЖЭТФ 10, 5 (1969).
  31. Н. Г. Басов, В. Г. Громов, Е. Н. Кошелев, Е. П. Маркин, А. Н. Ораевский, Тезисы докладов на Международном симпозичуме но химичисти и пирорик констрата.
- А. Н. Ораевский, тезисы докладов на Международном симпозиуме по химическим квантовым генераторам (2—4 сентября 1969 г., Москва) стр. 10.
  32. С. Бредли Мур, ibid., стр. 9; Нао-Lin Chen., J. C. Stephenson, C. B. Moore, Chem. Phys. Lett. 2, 593 (1968).
  33. С. В. Мооге, R. Е. Wood, et al., J. Chem. Phys. 46, 4222 (1967).
  34. А. Н. Ораевский, ЖЭТФ 55, 1424 (1968).
  35. М. Г. Кузьмин, Тезисы докладов на Международном симпозиуме по химичес-инстранование по симпозиуме но химичес-

- ким квантовым генераторам (2-4 сентября 1969 г., Москва), стр. 6.

- 36. Т. Андреева, В. Малышев, А. Маслов, И. Собельман, В. Сорокин, ibid.
- 37. Е. В. Ступоченко, С. А. Лосев, А. Н. Осипов, Релаксационные про-цессы в ударных волнах, М., «Наука», 1965.
- 38. Дж. Ламберт, в сб. «Атомные и молекулярные процессы», под ред. Д. Бейта,
- Д. Ж. атамоерт, в со. «Атомные в молекулярные процессы», под ред. д. Болга, М., «Мир», 1964.
   B. F. Gordiets, N. N. Sobolev, V. V. Sokovikov, L. A. Shele-pin, Phys. Lett. 25A, 173 (1967); Б. Ф. Горднец, Н. Н. Соболев, Л. А. Шелецин, ЖЭТФ 53, 1822 (1967).
   L. O. Hocher, M. A. Kovack, C. K. Rhodes, C. W. Flynn, A. Ja-van, Phys. Rev. Lett. 17, 233 (1966).
   P. Cheg. Drug Bay, 184, 283 3563 (1967).
- 41. P. K. Cheo, Phys. Rev. Lett. 38, 3563 (1967).
- 42. Г. Герцберг, Спектры и строение двухатомных молекул, М., ИЛ, 1949.
  43. В. Н. Кондратьев, Кинетика химических газовых реакций, М., Изд-во АН СССР, М., 1958.
- 44. В. Н. Кондратьев, Ж. физ. хим. 13, 260 (1939); 14, 281 (1940).
- 45. А. Гейдон, Спектроскопия пламен, М., ИЛ. 1950. 46. J. R. Airey, B. R. Getty, J. C. Polanyi, D. R. Snelling, J. Chem. Phys. 41, 3255 (1964).
- 47. P. J. Kuntz, E. M. Nemeth, J. C. Polanyi, S. R. Rosner, C. E. Yo-

- V. D. Biamonte, D. R. Snelling et al., J. Chem. Phys. 44, 673 (1966).
   E. Montroll, K. Shuler, J. Chem. Phys. 26, 454 (1957).
   G. A. Kapralova, E. E. Nikitin, A. M. Chaikin, Chem. Phys. Lett. 3, 581 (1968); Г. А. Капралова, Е. Е. Никитин, А. М. Чайкин, Тезисы докладов на Международном симпозиуме по химическим квантовым генераторам (2—4 сентября 1969 г., Москва), стр. 8. 52. R. D. S h a r m a, J. Chem. Phys. 49, 5195 (1968); 50, 919 (1969).
- 53. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, М., Изд-во «Высшая школа», 1969.
- 54. В. И. И гошин, А. Н. Ораевский, Тезисы докладов на Межд. симпози-уме по химическим квантовым генераторам (2—4 сентября 1969 г., Москва), сгр. 4.
- 55. Н. Н. Семенов, А. Е. Шилов, Кинетика и катализ 6, 3 (1965); Г. А. Кап-ралова, Т. М. Трофимова, А. Е. Шилов, Кинетика и катализ 6, 977 (1965).
- 56. Г. А. Капралова, Т. М. Трофимова, Л. Ю. Русин, А. М. Чайкин, А. Е. Шилов, Кинетика и катализ 4, 653 (1963). 57. G. Hancock, I. W. M. Smith, Chem. Phys. Lett. 3, 573 (1969). 58. А. С. Бирюков, Б. Ф. Гордиец, Л. А. Шелепин, ЖЭТФ 55.
- 1456 (1968).

- 14300 (1908).
  59. В. П. Тычинский, УФН 91 (3), 389 (1967).
  69. Н. Н. Соболев, В. В. Соковиков, УФН 91, 425 (1967).
  61. W. J. Witteman, Phys. Lett. 18, 125 (1965); J. Appl. Phys. 37, 2919 (1966), IEEE J. Quantum Electron. QE-2 (4), XXV, Suppl. 4B-4 (1966).
  62. R. Bleeckrode, W. C. Nieuwport, см<sup>5</sup>, стр. 179.
  63. J. A. Howe, см. <sup>5</sup>, стр. 184.
  64. I. Wieder, R. R. Neiman, A. P. Rodgers, см. <sup>5</sup>, стр. 187.
  65. T. T. Kikuchi H. P. Broida, см<sup>5</sup>, стр. 171.

- 65. Т. Т. Кікисһі, Н. Р. Вгоіdа, см. <sup>5</sup>, стр. 171. 66. Н. Г. Басов, А. Н. Ораевский, В. А. Шеглов, ЖТФ **37**, 339 (1967). 67. Н. Г. Басов, В. Г. Михайлов, А. Н. Ораевский, В. А. Шеглов, ЖТФ 38, 2031 (1968).

- ЖГФ 38, 2031 (1968).
  68. С. С. Rankin, J. C. Light. J. Chem. Phys. 51, 1701 (1969).
  69. D. Russell, J. C. Light, J. Chem. Phys. 51, 1720 (1969).
  70. J. Arnold, G. H. Kimbell, Appl. Phys. Lett. 15 (11), 351 (1969).
  71. F. Jonson, D. Setser, Chem. Phys. Lett. 3, 207 (1969).
  72. С. И. Пекар, ДАН СССР 187 (3), 555 (1969).
  73. J. C. Polanyi, D. C. Gardey, будет опубликовано в J. Chem. Phys.
  74. D. J. Spencer, T. A. Jacobs, H. Mirels, R. F. W. Gross, Intern. J. Chem. Kinetics 1, 493 (1969).
  75. T. A. Cool, B. B. Stephens, Intern. J. Chem. Kinetics 1, 495 (1969).
- 75. T. A. Cool, R. R. Stephens, Intern. J. Chem. Kinetics 1, 495 (1969).
  76. T. A. Cool, J. Falk, R. Stephens, Appl. Phys. Let. 15 (10), 318 (1969).
  77. T. A. Cool, R. Stephens. J. Chem. Phys. 51, 5060 (1969).
  78. J. R. Airey, S. F. McKay, Appl. Phys. Lett. 15 (12), 401 (1969).
  79. Laser Focus 5 (23), 4 (1969).
  80. C. E. Treanor, J. W. Rich, R. G. Rehm, J. Chem. Phys. 48, 1798 (1968).

- 81. Aviation Week and Space Technology 12, 17 (1970).